Emil Luca

Virgil Bărboiu

Analiza structurală prin metode fizice

vol. I

EMIL LUCA

VIRGIL BĂRBOIU

ANALIZĂ STRUCTURALĂ PRIN METODE FIZICE

Vol. 1

PREFAȚĂ

Este recunoscută marea atenție care se acordă, mai cu seamă în ultimul sfert de veac, domeniilor de frontieră, deschizătoare de orizonturi noi în cîmpul cunoașterii. Fizica s-a impus practic în toate teritoriile interdisciplinare prin metode noi de investigație, unele de mare subtilitate, și prin aportul său în elucidarea structurii materiei. Marile înfăptuiri ale chimiei și biologiei moderne sînt rodul concertării eforturilor, colaborării specialiștilor din științele naturii.

Lucrarea Analiză structurală prin metode fizice *răspunde atît exigențelor de calitate cît și celor de oportunitate. Materializarea unor obiective prioritare ale științei din patria noastră reclamă stăpînirea unui grup de metode investigatorii, între care cele fizice dețin rol precumpănitor. Atît chimia, biochimia cît și știința materialelor, toate ramurile furnizoare de materii prime pentru tehnică, fac apel la analiza structurală, prin metode fizice, care permite să se stabilească corelații între sinteză și prelucrare, pe de o patre, și proprietățile fizico-chimice ale produsului final pe de altă parte. În consecință, această carte se adresează unui public larg, utilitatea sa este evidentă și vine să umple un gol în literatura de specialitate.*

În ceea ce privește virtuțile lucrării, sînt de remarcat un set de calități particulare. Printre acestea aș reține conținutul *care armonizează în mod fericit formalismul matematic cu aspectele experimentale, instrumentele și interpretarea datelor, respectiv definirea aplicațiilor. De asemenea, este de prețuit stilul sobru, logica expunerii, eliminarea amănuntelor inutile, atribute care ușurează lectura și introduc treptat în miezul problematicii abordate. Sînt inspirat selectate peste 20 de metode fizice de bază în analiza structurală modernă. Nu încape nici o îndoială că, privită sub aspectul utilității pentru chimiști, biologi, metalurgi și alți specialiști, aceasta este cea mai bună lucrare care s-a scris în ultima vreme.*

După o scurtă expunere asupra structurii materiei, autorii abordează, cu competență, spectroscopia de rezonanță magnetică, metodă devenită uzuală în cercetarea compușilor chimici. Se continuă cu spectroscopia de absorbție în domeniul infraroșu, radiațiilor vizibile și ultraviolete și cea de difuzie Raman. O altă secțiune a cărții cuprinde difracția în analiza structurală — raze X, electroni și neutroni — ca pîrghie pentru clarificarea microstructurii materialelor.

În sfîrșit, în ultima parte a acestei opere se rețin o serie de metode fizice, care se cer tratate izolat, deoarece nu beneficiază de o legătură directă cu cele anterioare sau între ele. Cu acest capitol se epuizează, practic, tehnicile de bază prin care fizica operează în studiul microstructurii.

După lectura acestei lucrări și însușirea aspectelor teoretice sau aplicative, cei investiți cu răspunderi în analiza structurală vor dispune de un potențial de investigație sporit și vor putea corela competent întreaga gamă de metode—fizice, fizico-chimice și chimice — pentru definirea riguroasă a structurii moleculare, în aspectele sale cele mai intime.

Autorii Analizei structurale prin metode fizice *au produs o contribuție de mare valoare pentru cercetarea științifică originală și vor trăi, sînt convins, satisfacțiile aprecierii unanime a celor care se vor documenta, studiind conținutul acestei opere.*

Acad. CRISTOFOR SIMIONESCU

CUVÎNT ÎNAINTE

Dezvoltarea actuală a științei și tehnicii se bazează în cea mai mare măsură pe posibilitatea obținerii de materiale variate, cu proprietăți predestinate care să răspundă diverselor scopuri practice. Această posibilitate se bazează în prezent în special pe cunoașterea tot mai clară a corelațiilor dintre condițiile de sinteză și prelucrare, pe structura microscopică a materialelor și proprietățile lor macroscopice de utilizare și mai puțin pe experiența practică.

Corelațiile dintre sinteză și prelucrare, pe de o parte, și proprietățile fizice și chimice ale produsului final, pe de altă parte, au fost utilizate încă de la primele începuturi ale producției materiale. Deși dezvoltate continuu pe baza experienței practice, aceste corelații au rămas empirice pînă la apariția concepțiilor moderne privind structura materiei, întrucît nu puteau, de exemplu, să explice de ce produsul final obținut în anumite condiții de sinteză și/sau prelucrare avea calități superioare produselor de plecare. Aceste corelații au devenit cu adevărat științifice sub forma conexiunii următoare :

sinteza și/sau prelucrarea
⇓ (determină)
structura mircoscopică a produsului final
⇓ (explică)
proprietățile fizice și chimice ale produsului final

Elementele verigii intermediare — structura microscopică — pot fi corelate științific atît cu condițiile de sinteză și prelucrare, cît și cu proprietățile produsului obținut, aceasta constituind în fapt cheia succesului în obținerea de materiale cu proprietăți predestinate.

Această verigă intermediară introdusă la început ca ipoteză a devenit din ce în ce mai naturală și mai concretă pe măsură ce au apărut și s-au dezvoltat metodele și tehnicile furnizoare de date cu ajutorul cărora se poate verifica structura propusă pentru produsul final. Fără a mai trece în revistă descoperirile experimentale și formulările teoretice care au dus la concepțiile moderne asupra structurii materiei, se poate afirma că în prezent există o mare varietate de metode fizice și chimice care permit, prin coroborarea rezultatelor lor, să se stabilească cu suficientă certitudine parametrii structurii microscopice pentru majoritatea materialelor

Edificatoare în acest sens sînt, de exemplu, stabilirea structurii moleculare pentru mulți compuși naturali și reproducerea pe căi artificiale a unora dintre ei, datele certe privind materia din spațiul cosmic, precum și controlul purității materialelor de uz medical, electronic și nuclear.

Cartea de față este concepută pentru a fi o introducere directă și relativ simplă atît în problemele de structură a substanțelor, cît și într-o serie de metode fizice utile pentru elucidarea acestor probleme. Metodele chimice, cum ar fi analizele de elemente și grupe funcționale și procedeele radiochimice, deși indispensabile în analiza structurală, nu au fost considerate întrucît acestea sînt destul de familiare chimiștilor. De asemenea, au fost excluse metodele fizico-chimice bazate pe interacțiile dintre molecule, cum ar fi tehnicile cromatografice, viscozimetrice și osmometrice, ele fiind considerate, cel puțin formal, mai mult metode chimice decît fizice. S-a mai renunțat chiar la o serie de metode pur fizice. De exemplu, metodele optice nespectroscopice, cum ar fi refractometria, polarometria și colorimetria, au fost considerate mult prea cunoscute, iar metodele bazate pe proprietățile termice, cum ar fi analizele termogravimetrice, termomecanice și calorimetrice, par a avea un aport mai important în stabilirea proprietăților macroscopice decît în elucidarea structurii microscopice a substanțelor. Pe scurt, strategia alegerii metodelor expuse a respectat următoarele criterii : să fie metode bazate pe fenomene fizice, să fie relativ recente și deci aflate încă în stadiu de dezvoltare — perfecționare, să fie relativ puțin însușite de către chimiștii și biochimiștii sinteziști sau de către fizicienii și inginerii care lucrează în domeniile fizicii, metalurgiei și tehnologiei materialelor.

Ca structură generală, cartea are o primă parte care prezintă problemele de ansamblu ale structurii substanțelor și alte patru părți care expun concis și cu un formalism matematic ușor accesibil, peste douăzeci de metode fizice de bază în analiza structurală modernă.

Partea întîi, intitulată *Aspecte generale privind structura materiei*, cuprinde o expunere succintă a multitudinii de aspecte care constituie conceptul de structură microscopică a materiei.

Capitolul 1.1, considerînd atomul ca limită a divizibilității chimice a substanțelor, se ocupă de structura acestuia, evidențiindu-se parametrii fizici care o descriu. Se acordă importanță în special parametrilor din valorile sau variațiile cărora se pot trage concluzii concrete asupra structurii atomilor.

Capitolul 1.2 prezintă succint legăturile chimice, adică forțele de legătură dintre atomi, ioni și molecule, care determină principalele proprietăți fizice și chimice ale substanțelor.

Capitolul 1.3 este consacrat studiului moleculei care, după Avogadro, reprezintă limita divizibilității mecanice a substanțelor, fiind cea mai mică cantitate de substanță care poate exista în stare normală. Se prezintă tipurile de molecule și elemente privind configurația geometrică, dimensiunile, simetriile și proprietățile acestora.

Capitolele 1.4 și 1.5 se referă la combinațiile complexe și combinațiile organo-metalice.

Capitolul 1.6 este consacrat structurii de stare a substanțelor, prezentîndu-se stările de agregare și parametrii macroscopici ai acestora precum și unele elemente privind corelația structură — proprietăți fizice.

Capitolul 1.7 prezintă nivelele de energie moleculară, probabilitățile de tranziție dintre aceste nivele și modul de selecție a acestor tranziții.

Acest capitol urmăreşte să demonstreze în general că la originea tuturor spectrelor se află interacţiile dintre substanţe şi undele electromagnetice. Elementele corelaţiei generale spectru—structură din acest capitol sînt reluate concret, pentru fiecare tip de energie moleculară, în părţile a doua şi a treia.

Capitolul 1.8 prezintă foarte succint natura, clasificarea şi modurile de generare a undelor electromagnetice. Justificarea acestui capitol rezultă din faptul că metodele spectroscopiei de absorbţie sau emisie au la bază interacţiile dintre substanţă şi diversele tipuri de unde electromagnetice.

Partea a doua, intitulată *Spectroscopia de rezonanţă magnetică*, se referă la metodele spectrale de analiză structurală bazate în principal pe tranziţiile dintre nivelele Zeeman, nucleare sau electronice.

Capitolul 2.1 cuprinde principiile fundamentale ale fenomenelor de rezonanţă magnetică în general, anume teoria microscopică, teoria fenomenologică, construcţia aparaturii, forma şi caracteristicile semnalelor de absorbţie.

Capitolul 2.2 prezintă spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară de înaltă rezoluţie, care constituie cea mai puternică metodă actuală în investigarea structurii moleculelor şi macromoleculelor. Sînt prezentaţi principalii parametri spectrali (deplasarea chimică şi cuplajul scalar internuclear), forma şi analiza spectrelor, aspecte experimentale, fenomenele de dublă rezonanţă şi corelaţiile dintre parametrii spectrali şi structura moleculară.

Capitolul 2.3 se referă la particularităţile spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară în cazul substanţelor solide, evidenţiindu-se aplicaţiile acesteia în studiul microstructurii solidelor diamagnetice şi polimerilor, precum şi în cazul materialelor magnetice sau conductoare.

Capitolul 2.4 prezintă spectroscopia de rezonanţă nucleară de cuadrupol şi aplicaţiile acesteia în studiul cîmpurilor electrice interne. Deşi nu are la bază tranziţiile de rezonanţă magnetică, această metodă a fost inclusă în partea a doua datorită atît aspectelor experimentale, care sînt similare cu ale fenomenelor de rezonanţă magnetică nucleară, cît şi faptului că o tranziţie de rezonanţă nucleară de cuadrupol implică (ca şi o tranziţie de rezonanţă magnetică nucleară) reorientarea momentului magnetic nuclear.

Capitolul 2.5 se referă la particularităţile rezonanţei electrice de spin, anume condiţiile de observare, influenţa interacţiilor electron — nucleu şi a cîmpului electric, aspectele experimentale, precum şi aplicaţiile în studiul radicalilor liberi, compuşilor care conţin ioni ai elementelor tranziţionale, substanţelor feromagnetice şi ferimagnetice, materialelor conductoare şi semiconductoare.

Parte a treia, intitulată *Metode bazate pe studiul spectrelor de rotaţie, vibraţie şi electronice*, începe cu prezentarea legităţilor principale ale spectrelor de rotaţie, vibraţie şi electronice, expunînd apoi procedeele de analiză structurală bazate pe aceste spectre şi anume:

Capitolul 3.1 prezintă spectroscopia de absorbţie în domeniul radiaţiilor infraroşii şi spectroscopia de difuzie Raman. Se expune analiza spectrelor în corelaţie cu structura moleculară, influenţa interacţiilor dintre molecule şi a simetriei moleculelor.

Capitolul 3.2 este consacrat spectrelor de absorbţie şi emisie moleculară în domeniile radiaţiilor vizibile şi ultraviolete, tratîndu-se probleme

ale corelației spectru-structură moleculară, determinării momentelor de dipol electric, legăturii dintre spectrele de fluorescență, spectrele de absorbție și structura moleculară.

Capitolul 3.3 se referă la determinarea unor parametri structurali cu ajutorul spectrelor de microunde în cazul gazelor, precum și la caracteristicile generale ale efectelor Stark și Zeeman.

Partea a patra, intitulată *Metode de difracție în analiza structurală*, prezintă utilizarea fenomenelor de difracție a razelor X, a electronilor și neutronilor în studiul microstructurii materialelor.

Capitolul 4.1 descrie aspectele principale ale metodelor bazate pe difracția razelor X și anume: producerea și detecția radiațiilor X, interacția lor cu materia și spectrele corespunzătoare, condițiile de difracție, intensitatea liniilor de difracție, utilizarea difracției razelor X în analiza monocristalelor și policristalelor. Sînt prezentate, de asemenea, aplicațiile metodei pulberilor la determinarea parametrilor de rețea, la studiul cristalitelor și texturii, precum și posibilitățile de studiere a materialelor necristaline.

Capitolele 4.2 și *4.3* se referă la posibilitățile de investigare a microstructurii cu ajutorul difracției electronilor și neutronilor. Deși, datorită dezvoltării microscopiei electronice, electronografia nu a dobîndit o dezvoltare prea largă, difracția de electroni prezintă unele avantaje în studiul structurii cum ar fi intensitatea foarte mare a spoturilor de difracție, posibilitatea studierii probelor foarte subțiri și determinarea coordonatelor atomilor ușori din combinații chimice complexe. Difracția de neutroni permite, pe lîngă studiul structurii cristaline, și determinarea structurilor magnetice.

Parte a cincea cuprinde o serie de metode fizice de analiză structurală care nu pot fi legate între ele sau cu cele din părțile anterioare ale cărții.

Capitolul 5.1 se referă la spectroscopia dielectrică, care, bazîndu-se pe dependența relaxării dipolilor electrici moleculari de frecvența cîmpului electric și temperatură, constituie o metodă utilă pentru determinarea acestor momente și stabilirea defectelor de rețea, precum și în studiul schimbărilor de fază și mobilității moleculare.

Capitolul 5.2 descrie pe scurt principiile metodei de difuzia luminii și aplicațiile acesteia pentru determinarea masei moleculare și extinderii spațiale a moleculelor polimerilor.

Capitolul 5.3 se referă la spectroscopia de fotoelectroni, o metodă recentă și foarte eficientă pentru studiul structurii peliculelor și suprafețelor.

Capitolul 5.4 este consacrat spectroscopiei Mössbauer și unor aplicații ale acesteia.

Capitolul 5.5 cuprinde principiile spectrometriei de masă și aplicațiile acesteia în determinarea maselor moleculare și atomice, identificarea izotopilor și ionilor, și în elucidarea structurii moleculare.

Capitolul 5.6 abordează metodele microscopiei, prezentînd microscopia metalografică, microscopia electronică și microscopia autoionică.

Datorită diversității metodelor, nu s-a putut asigura o uniformitate de prezentare care poate era necesară, cel puțin din motive formale. În unele capitole teoria a fost necesară, în altele nu. La unele metode, mai complexe, caracterul lucrării nu a permis expunerea aspectelor experimentale și instrumentale decît la nivel de principii, spații mai mari acordîndu-se

teoriei, interpretării datelor și aplicațiilor. De asemenea, menținerea unei expuneri simple, logice și aerisite s-a făcut în defavoarea prezentării detaliilor, în special în ceea ce privește perfecționările experimentale.

Referitor la unitățile de măsură, s-a căutat pe cît posibil să se utilizeze numai sistemul internațional.

Literatura citată este în cea mai mare parte numai bibliografie generală, ca cuprinzînd lucrările care au contribuit la descoperirea și dezvoltările principale ale metodelor, precum și lucrările monografice sau referative.

În sfîrșit, autorii s-au străduit ca lucrarea de față să fie utilă în special cercetătorilor din domeniile chimiei, biochimiei și prelucrării materialelor, celor care se ocupă de fizica și tehnologia materialelor, precum și studenților și absolvenților aflați la începutul activității lor științifice și care doresc să se specializaze în unele din metodele prezentate.

Lucrarea apare în două volume, și anume:

Volumul I, cuprinzînd:

Partea întîi, autor — prof. dr. doc. Emil Luca,

Partea a doua, autor — dr. Virgil Bărboiu.

Volumul II, cuprinzînd:

Partea a treia, autor — dr. Mitache Strat,

Partea a patra, autor — dr. Mihai Chiriac,

Partea a cincea, autori:

— capitolul 5.1. — prof. dr. doc. Emil Luca și dr. Virgil Bărboiu

— capitolul 5.2 — dr. Virgil Bărboïu,

— capitolul 5.3 — dr. Mitache Strat,

— capitolele 5.4, 5.5 și 5.6 — prof. dr. doc. Emil Luca.

Cartea a fost coordonată de către prof. dr. doc. Emil Luca.

Autorii aduc cele mai alese mulțumiri tovarășilor academician Șerban Țițeica, pentru interesul și sprijinul acordat în publicarea acestei lucrări, și academician Cristofor Simionescu, pentru prezentarea frumoasă a încadrării și utilității ei.

AUTORII

EELS

teoriei, interpretării datelor și aplicațiilor. De asemenea, menținerea unei expuneri simple, logice și aerisite s-a făcut în defavoarea prezentării detaliilor, în special în ceea ce privește perfecționările experimentale.

Referitor la unitățile de măsură, s-a căutat pe cît posibil să se utilizeze numai sistemul internațional.

Literatura citată este în cea mai mare parte numai bibliografie generală, ca cuprinzînd lucrările care au contribuit la descoperirea și dezvoltările principale ale metodelor, precum și lucrările monografice sau referative.

În sfîrșit, autorii s-au străduit ca lucrarea de față să fie utilă în special cercetătorilor din domeniile chimiei, biochimiei și prelucrării materialelor, celor care se ocupă de fizica și tehnologia materialelor, precum și studenților și absolvenților aflați la începutul activității lor științifice și care doresc să se specializaze în unele din metodele prezentate.

Lucrarea apare în două volume, și anume:

Volumul I, cuprinzînd:

Partea întîi, autor — prof. dr. doc. Emil Luca,

Partea a doua, autor — dr. Virgil Bărboiu.

Volumul II, cuprinzînd:

Partea a treia, autor — dr. Mitache Strat,

Partea a patra, autor — dr. Mihai Chiriac,

Partea a cincea, autori:

— capitolul 5.1. — prof. dr. doc. Emil Luca și dr. Virgil Bărboiu

— capitolul 5.2 — dr. Virgil Bărboïu,

— capitolul 5.3 — dr. Mitache Strat,

— capitolele 5.4, 5.5 și 5.6 — prof. dr. doc. Emil Luca.

Cartea a fost coordonată de către prof. dr. doc. Emil Luca.

Autorii aduc cele mai alese mulțumiri tovarășilor academician Șerban Țițeica, pentru interesul și sprijinul acordat în publicarea acestei lucrări, și academician Cristofor Simionescu, pentru prezentarea frumoasă a încadrării și utilității ei.

AUTORII

EELS

CUPRINS

Partea-întîi

ASPECTE GENERALE PRIVIND STRUCTURA MATERIEI

1.1. ATOMUL 16

1.1.1. Aspecte istorice 16
1.1.2. Atomul de hidrogen în mecanica cuantică 18
1.1.3. Atomi cu mai mulţi electroni 29
1.1.4. Nucleul atomic 35
1.1.5. Clasificarea elementelor 41
1.1.6. Caracteristicile generale ale simetriei la atomi 48

1.2. LEGĂTURI CHIMICE 50

1.2.1. Clasificarea legăturilor chimice 50
1.2.2. Legături între atomi 50
1.2.3. Legăturile intermoleculare 62

1.3. MOLECULA 63

1.3.1. Consideraţii generale 63
1.3.2. Configuraţia geometrică (structura) şi dimensiunile moleculelor 64
1.3.3. Tipuri de molecule 67
1.3.4. Polimeri 69
1.3.5. Proprietăţile electrice şi magnetice ale moleculelor 71
1.3.6. Elemente de simetrie moleculară 73

1.4. COMBINAŢII COMPLEXE ŞI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMPLECŞI 78

1.4.1. Teoria lui Werner şi generalităţi 78
1.4.2. Legătura chimică în complecşi 79

1.5. COMBINAŢIILE METAL-ORGANICE 83

1.6. SUBSTANŢA ŞI STRUCTURA DE STARE 84

1.6.1. Stări de agregare. Generalităţi 84
1.6.2. Gaze, vapori şi amestecuri de gaze 84
1.6.3. Starea lichidă 85
1.6.4. Starea solidă 86
1.6.5. Soluţii şi aliaje 94
1.6.6. Corelaţia dintre structura şi proprietăţile substanţelor 99
1.6.7. Identificarea şi dozarea constituenţilor substanţelor 100

1.7. CARACTERISTICI GENERALE ALE NIVELELOR DE ENERGIE. . 101

1.7.1. Nivele de energie şi clasificarea lor 101
1.7.2. Probabilităţi de tranziţie 104

1.7.3. Intensitatea liniilor spectrale. Spectre 113
1.7.4. Reguli de selecție 115

1.8. UNDE ELECTROMAGNETICE 119

1.8.1. Ecuațiile undelor electromagnetice 119
1.8.2. Clasificarea, producerea și natura undelor electromagnetice 121
1.8.3. Efectele radiațiilor asupra substanței 123
Bibliografie 125

Partea a doua

SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

2.1. FUNDAMENTELE FENOMENULUI DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ 127

2.1.1. Descrierea rezonanței magnetice elementare 127
2.1.2. Rezonanța magnetică într-un ansamblu statistic de particule magnetice 131
2.1.3. Lărgirea și forma semnalelor de rezonanță magnetică 136
2.1.4. Descrierea macroscopică a rezonanței magnetice 139
2.1.5. Principiile experimentale în rezonanța magnetică 141
2.1.6. Spectroscòpia de rezonanță magnetică: particularități și metode 145
Bibliografie 148

2.2. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE 149

2.2.1. Principiile spectroscopiei de RMN de înaltă rezoluție 150
2.2.2. Analiza spectrelor de RMN de înaltă rezoluție 170
2.2.3. Corelarea deplasărilor chimice cu structura moleculară în compuși organici 185
2.2.4. Corelarea constantelor de cuplaj spin-spin cu structură moleculară 201
Bibliografie 206

2.3. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN SOLIDE 210

2.3.1. Principiile metodei de RMN pe solide 210
2.3.2. Forma și calculul spectrelor de RMN pe solide 213
2.3.3. Spectrele solidelor diamagnetice 221
2.3.4. Rezonanța magnetică nucleară în alte solide 226
Bibliografie 229

2.4. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ NUCLEARĂ DE CUADRUPOL 230

2.4.1. Introducere 230
2.4.2. Spectre de rezonanță nucleară de cuadrupol 231
2.4.3. Aspecte experimentale privind spectroscopia de RNC 233
2.4.4. Aplicațiile spectroscopiei de RNC 234
Bibliografie 236

2.5. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN . . . 236

2.5.1. Particularitățile spectroscopiei de RES 237
2.5.2. Tipuri de spectre de rezonanță electronică de spin 251
2.5.3. Rezonanța ciclotronică 256

Bibliografie 257

Contents 259

Содержание 261

PARTEA ÎNTÎI

ASPECTE GENERALE PRIVIND STRUCTURA MATERIEI

Analiza structurală urmăreşte formarea unei imagini corecte asupra materiei, în general, şi a substanţei în special, printr-o prezentare unitară a parametrilor structurali care caracterizează substanţele chimice, prin indicarea metodelor fizice utilizate în investigarea structurii substanţelor şi prin prezentarea legăturilor logice dintre parametrii fizici analizaţi şi metodele de investigare folosite. Legătura dintre proprietăţile fizice şi chimice ale substanţelor şi structura lor decurge din modul şi cauzele pentru care substanţele interacţionează între ele, precum şi cu cîmpurile de radiaţii, pe baza structurii atomilor, moleculelor şi cristalelor din care sînt formate.

Materia există atît sub formă de *substanţă* — caracterizată prin masă de repaus —, cît şi sub formă de *cîmp*, — care posedă numai masă de mişcare. Energia echivalentă este exprimată, prin relaţia relativistă, stabilită de *Albert Einstein* (1905), de proporţionalitate dintre masă, m, şi energie, E,

$$E=mc^2, \tag{1.1}$$

unde c reprezintă viteza luminii în vid.

Masa şi *energia* sînt deci proprii atît substanţei cît şi cîmpului, ambele fiind mărimi de stare ale materiei.

Speciile omogene de materie cu compoziţie constantă şi invariabilă reprezintă substanţele, care pot fi simple şi compuse, ele fiind formele de existenţă ale elementelor chimice şi ale combinaţiilor lor.

Porţiunea de substanţă cu formă proprie şi volum determinat reprezintă *corpul*, care poate fi format din una sau mai multe substanţe.

Studiul substanţelor impune determinarea proprietăţilor fizice (însuşiri măsurabile şi exprimabile numeric), a proprietăţilor chimice (sau reacţiilor chimice), a compoziţiei calitativă şi cantitativă (natura şi proporţia componentelor) şi a structurii, adică modul cum sînt orînduite elementele structurale componente unele faţă de altele şi anume moleculele, atomii şi ionii; *molecula* (după Avogadro) reprezintă limita divizibilităţii mecanice a substanţelor, fiind cea mai mică cantitate de substanţă care poate exista în stare independentă; *atomul* reprezintă limita divizibilităţii chimice, fiind cea mai mică cantitate de element care intră în componenţa moleculelor simple (formate din atomi identici) şi compuse (formate din mai multe feluri de atomi); *ionii* sînt atomi ce au un

număr de electroni mai mare sau mai mic decît numărul protonilor, Z, din nucleu.

Teoria atomo-moleculară a apărut ca o consecinţă a legilor fundamentale ale chimiei şi anume, a legilor rapoartelor masice ale lui *Proust* şi *Dalton*, care au fundamentat noţiunea de atom şi a legii rapoartelor volumetrice a lui *Gay-Lussac*, explicată cu ajutorul legii lui *Avogadro*, care a introdus noţiunea de moleculă.

1.1. ATOMUL

1.1.1. ASPECTE ISTORICE

Structura discontinuă a materiei, admisă de filozofii antici *Empedocle şi Anaxagora*, a fost dezvoltată de filozofii greci *Leucip*, *Democrit* şi *Epicur* care au introdus atomismul şi ipoteza atomică a materiei, conform căreia toate corpurile din natură sînt constituite din atomi, particule foarte mici, indivizibile, din aceeaşi materie primară, deosebindu-se prin dimensiune, formă şi mişcare, în lume neexistînd nimic altceva decît atomi şi spaţiul gol dintre ei.

Această teorie a fost reluată şi fundamentată calitativ şi cantitativ în secolul XVIII şi începutul secolului XIX, de către *Boyle*, *Lomonosov*, *Lavoisier*, *Dalton*, *Avogadro*, ş.a., care au menţinut însă ipoteza indivizibilităţii atomului.

Cercetările efectuate la sfîrşitul secolului XIX, privind descărcările electrice în gaze rarefiate, cu descoperirea razelor catodice, a razelor canal şi a radiaţiilor X, cît şi descoperirea altor fenomene ca, efectul fotoelectric, efectul termoelectronic, radioactivitatea naturală ş.a., a impus renunţarea la ipoteza unui atom unitar şi indivizibil, admiţîndu-se că atomul, la rîndul lui, este scindabil în particule mai mici, cu sarcini electrice pozitive şi negative.

Dintre modelele de atom, emise în cadrul acestei noi ipoteze, s-a impus modelul planetar (nuclear, lacunar) al lui *Ernest Rutherford* (1911), conform căruia, atomul este format dintr-un nucleu, cu sarcină pozitivă, în care este concentrată aproape întreaga masă a acestuia şi dintr-un număr de electroni, egal cu numărul sarcinilor pozitive din nucleu, care se rotesc în jurul nucleului ca şi planetele în jurul soarelui. Necesitatea mişcării electronilor în atom a fost impusă de stabilitatea acestuia, întrucît, în conformitate cu teorema lui *Ernshaw*, un sistem static de sarcini electrice nu poate exista în echilibru.

Acest model atomic se află în contradicţie cu legile electrodinamicii clasice, după care electronul, o sarcină electrică în mişcare de rotaţie, ar trebui să emită, în mod continuu, radiaţii electromagnetice de aceeaşi frecvenţă cu cea a mişcării de rotaţie, diminuîndu-şi energia şi concomitent raza traiectoriei descrise, pînă s-ar „prăbuşi" în nucleu, imprimînd atomilor instabilitate; or, în realitate, atomii sînt stabili şi nu radiază în mod continuu unde electromagnetice, ci, atunci cînd sînt excitaţi, emit un spectru discontinuu.

Pentru a ieși din acest impas, *Niels Bohr*, în 1913, bazîndu-se pe teoria cuantelor emisă de *Max Planck* (1900), extinsă de *Einstein*, completează modelul atomic planetar al lui *Rutherford* cu unele aspecte noi, elaborînd, pentru hidrogen, un model atomic nou, care explică stabilitatea atomului și caracterul discret al spectrului emis de acesta. Astfel, *Bohr* postulează că atomul poate exista numai în *stări staționare*, electronul rotindu-se numai pe anumite orbite de energie bine determinată, în care nu radiază și care sînt stabile. De asemenea, el consideră că atomii absorb și emit energie numai cînd electronul trece, prin salt cuantic, de pe o orbită permisă pe alta, iar variația de energie a atomului este egală cu energia fotonului de radiații electromagnetice absorbit sau emis (adică cu cuanta de energie $h\nu$ absorbită sau emisă). Adică, dacă electronul efectuează în atom saltul cuantic între stările staționare de energie E_i și E_k în condiția $E_k > E_i$, atunci pentru efectuarea saltului $E_i \rightarrow E_k$ electronul *absoarbe* cuanta (fotonul) $h\nu_{ik}$, iar la efectuarea saltului invers $E_k \rightarrow E_i$, electronul *emite* cuanta (fotonul) $h\nu_{ki}$. Evident că în condițiile specificate $h\nu_{ik} = h\nu_{ki}$, unde $\nu_{ik} = \nu_{ki}$, reprezintă frecvența fotonului de radiații electromagnetice absorbit sau emis, iar $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J·s este *constanta lui Planck*.

Bohr consideră, de asemenea, că, în mișcarea electronului pe orbitele circulare staționare, momentul cinetic orbital L al electronului este cuantificat, adică are ca valori numai multipli întregi ai constantei $\hbar = h/2\pi$ ($\hbar$ fiind unitatea de moment cinetic) și deci

$$L_n = m_0 v_n r_n = n\hbar, \tag{1.2}$$

unde m_0 este masa electronului, v_n — viteza, r_n — raza orbitei de ordin n, iar n — *numărul cuantic*, putînd avea valorile: $n = 1,2,3,\ldots$.

Pe baza acestui model Bohr determină, la atomul de hidrogen, razele orbitelor circulare staționare

$$r_n = n^2 \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_0 e^2} \tag{1.3}$$

și energia corespunzătoare acestora

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{8 \varepsilon_0^2 n^2 h^2}, \tag{1.4}$$

obținînd pentru prima orbită staționară, care corespunde stării fundamentale a atomului de hidrogen, valorile: $r_1 = a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ m și $E_1 = 13{,}6$ eV.

Această teorie a lui *Bohr* a fost dezvoltată de *Arnold Sommerfeld* (1915—1916), în sensul considerării că mișcarea electronului, în cîmpul forțelor centrale ale nucleului, poate avea loc, pentru o valoare a lui n (ce ia valori întregi de la 1 la n și este numit *număr cuantic principal*) pe n orbite, ce sînt un cerc și $n-1$ elipse coplanare. Aceasta i-a permis să introducă noțiunea de număr *cuantic orbital*, l, care pentru un n dat poate lua valorile: $l = 0,1,2,\ldots,n-1$, în total n valori.

Orbitele cu același l (care în absența cîmpului se așează în spațiu arbitrar, fiind echivalente energetic) se orientează față de direcția cîmpului, fiind posibile acele orientări pentru care proiecția momentului cinetic orbital este ea însăși cuantificată, adică este un multiplu m de $h/2\pi$, unde m este *numărul cuantic magnetic orbital*, se notează cu m_l și are valori întregi între $-l$ și $+l$ inclusiv 0, deci $2l+1$ valori pentru fiecare valoare a lui l.

În 1925 *Uhlenbeck* și *Goudsmit* introduc pentru electron o mișcare suplimentară, cea de spin, caracterizată printr-un moment cinetic de spin și un moment magnetic de spin, definite prin numărul cuantic de spin, $s=1/2$ și numărul cuantic magnetic de spin, $m_s = \pm 1/2$.

Teoria lui *Bohr—Sommerfeld*, denumită *vechea teorie cuantică a atomilor*, ce a furnizat modelul orbitelor electronice, nu permitea determinarea nivelelor energetice la atomii mai complicați (cu mai mulți electroni de valență) și nu putea explica formarea moleculelor și forma lor spațială dovedită experimental, motiv pentru care a fost considerată ca depășită, dar cunoașterea ei este necesară pentru a putea aborda și înțelege *noua teorie cuantică a atomului*, adică modelul furnizat de mecanica cuantică.

1.1.2. ATOMUL DE HIDROGEN ÎN MECANICA CUANTICĂ

Pe baza legilor de propagare a undelor ce sînt asociate particulelor elementare în mișcare, *Ervin Schrödinger* (1926) a postulat ecuația ce caracterizează mișcarea acestor particule și care în coordonate carteziene are forma staționară

$$\Delta\Psi + (2m_0/\hbar^2)(E-U)\Psi = 0, \tag{1.5}$$

unde, în cazul concret al atomului de hidrogen, cînd mișcarea electronului are loc în cîmpul forței centrale create de nucleul pozitiv, energia potențială a electronului este dată de relația

$$U(r) = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\,\mathrm{d}r = \int_{\infty}^{r} \frac{e_1^2}{r^2}\,\mathrm{d}r = -\frac{e_1^2}{r}. \tag{1.6}$$

Soluția acestei ecuații, de forma

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi(r,t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\psi(r), \tag{1.7}$$

corespunde funcției de undă asociate electronului în mișcare.

Datorită simetriei sferice a cîmpului, pentru simplificare, se impune utilizarea în locul coordonatelor rectangulare x,y,z, a coordonatelor polare (sferice) r, θ, φ, condiție în care $\Delta\psi$ are valoarea

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial_r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial_r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right]. \tag{1.8}$$

Ţinînd seama de (1.5) şi efectuînd o separare de variabile se obţin ecuaţiile radială şi unghiulară care sînt de forma

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U(r))-\frac{\lambda}{r^2}\right]R=0, \qquad (1.9)$$

care depinde numai de r, definind funcţia $R(r)$ — şi

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0 \qquad (1.10)$$

ce depinde de θ şi φ, definind funcţia $Y(\theta, \varphi)$.

Din aceste două ecuaţii, prin separarea tuturor celor trei variabile, se obţin ecuaţiile:

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=-m,$$

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-\lambda, \qquad (1.11)$$

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E-\frac{e_1^2}{r}\right)=\lambda,$$

a căror rezolvare trebuie făcută în sensul că din infinitatea de soluţii posibile să fie alese acelea care corespund unor funcţii de undă permise pentru electron în atom, adică să fie finite, continui şi univoce, căci numai în acest caz pătratele amplitudinii lor reprezintă probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit loc din atom.

Aceste funcţii proprii au forma:

$$\Phi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\varphi), \qquad (1.12)$$

$$\Theta_l^m=\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}\,\mathrm{P}_l^m(\cos\theta), \qquad (1.13)$$

$$R_n^l=\left(\frac{1}{na_0}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{4}{n(n-l-1)!(n+l)!}}\exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)\cdot$$

$$\cdot\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l\mathrm{Q}_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right), \qquad (1.14)$$

unde $P_l^m(\cos\theta)$ și $Q_{n+l-1}^{2l+1}(2r/na_0)$ reprezintă polinoamele Legendre și Laguerre asociate, a_0 este raza primei orbite circulare a atomului lui Bohr, $n=1,2,3,\ldots,n$, reprezintă numărul cuantic principal, $l=0,1,2,\ldots,n-1$, pentru fiecare valoare a lui n, reprezintă numărul cuantic orbital (secundar, azimutal), $m \equiv m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$, reprezintă numărul cuantic magnetic orbital și poate avea $2l+1$ valori pentru fiecare valoare a lui l.

Numărul cuantic principal, n, determină volumul ce include funcția de undă, respectiv norul de probabilitate, dimensiunea relativă a orbitalului și numărul suprafețelor nodale; numărul cuantic orbital, l, determină forma spațială a orbitalului (geometria sau simetria) iar numărul cuantic magnetic orbital, m_l, determină orientarea orbitalilor.

Funcția de undă totală, proprie electronului, are forma

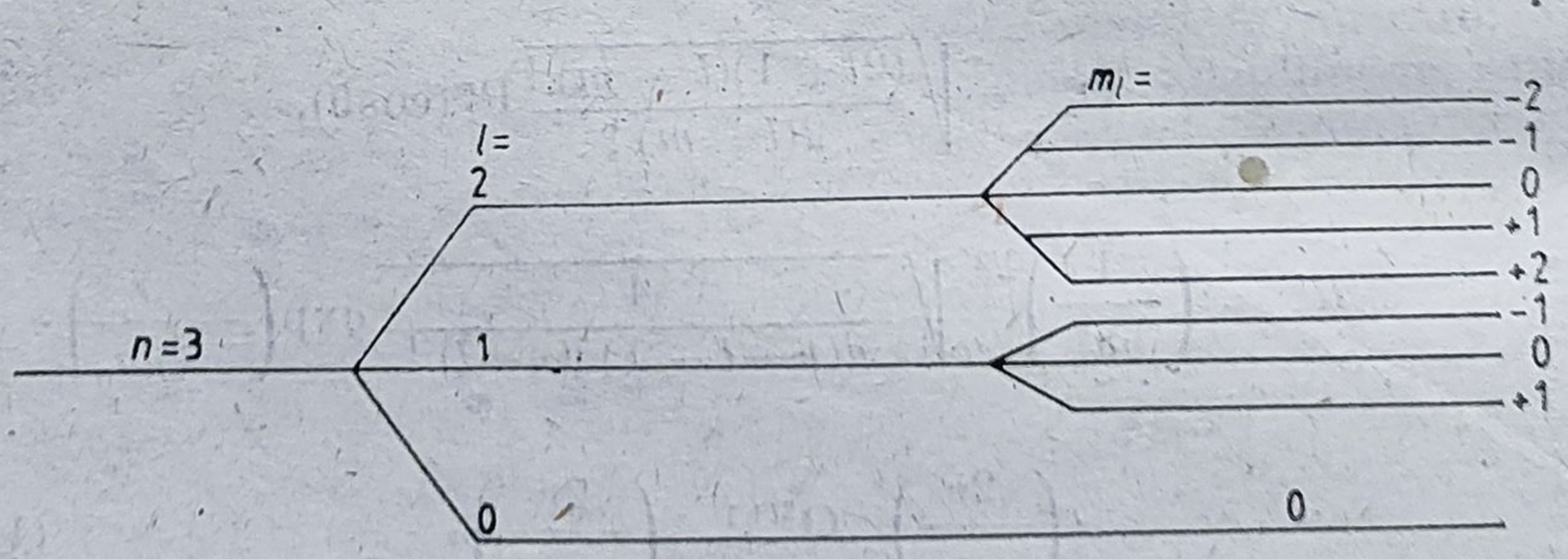
$$\Psi_{nlm} = R_{nl}\,\Theta_{lm}\,\Phi_m, \tag{1.15}$$

Tabelul 1.1

Multiplicitatea degenerării pentru primele trei valori ale lui n

n	l	m_l	E_n	Ψ_{nlm}	Starea	Multiplicitatea degenerării
1	0	0	E_1	Ψ_{100}	$1s$	1 nedegenerat
2	0	0	E_2	Ψ_{200}	$2s$	$n^2=4$
	1	$-1, 0, +1$		Ψ_{21-1} Ψ_{210} Ψ_{21+1}	$2p$	
3	0	0	E_3	Ψ_{300}	$3s$	$n^2=9$
	1	$-1, 0, +1$		Ψ_{31-1} Ψ_{310} Ψ_{31+1}	$3p$	
	2	$-2, -1, 0, +1, +2$		Ψ_{32-2} Ψ_{32-1} Ψ_{320} Ψ_{32+1} Ψ_{32+2}	$3d$	

sau schematic, descompunerea unui nivel în n^2 nivele (exemplu pentru $n=3$), se arată:



iar energia ce definește stările electronului în atom este dată de o relație identică cu (1.4), adică corespunde exact valorii determinate de Bohr.

Deoarece un nivel energetic este degenerat dacă unei anumite valori a energiei îi corespund mai multe funcții liniar independente, rezultă că nivelele de energie ale electronului în atomul de hidrogen, conform teoriei lui Schrödinger, sînt degenerate. În acest caz, funcție de valorile posibile ale lui l, pentru un n dat și ale lui m, pentru un l dat, multiplicitatea degenerării este dată de relația generală

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \tag{1.16}$$

Pentru primele trei valori ale lui n multiplicitatea degenerării este dată în tabelul 1.1.

Din punct de vedere fizic, degenerarea nivelelor energetice ale atomului de hidrogen este determinată de faptul că acesta constituie un sistem care posedă simetrie centrală și în acest caz toate direcțiile care trec prin originea coordonatelor sînt echivalente. Degenerarea după numărul cuantic orbital are loc numai în cazul interacțiunii pur coulombiene. În majoritatea sistemelor central-simetrice, cu alte tipuri de interacțiuni, degenerarea după l lipsește, adică nivelul energetic cu un n dat se desface în n stări energetice. În atomul de hidrogen considerarea efectelor relativiste, a volumului nucleului sau a corecțiilor de vid, ridică degenerarea după l. Dacă sistemul atomic se află într-un cîmp exterior se distruge simetria centrală și în acest caz dispare și degenerarea după m, fiecare nivel energetic, corespunzător unui n dat, fiind constituit din n^2 stări energetice (orbitali).

1.1.2.1. ORBITAL ELECTRONIC. NOR ELECTRONIC

Notarea diferitelor stări ale electronului din atom este făcută în mod curent prin simboluri; fiecare simbol conține un coeficient numeric, egal cu numărul cuantic principal și notația literală a numărului cuantic orbital l, după schema:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots\ldots$$

$$s, p, d, f, g, h, i, \ldots\ldots\ldots$$

De exemplu: starea pentru $n=1$ și $l=0$ se notează cu $1s$; pentru $n=2$, l putînd avea valorile 0 și 1, rezultă stările $2s$ și $2p$; pentru $n=3$ se obțin stările $3s$, $3p$, $3d$ ș.a.m.d.

Funcțiile de undă care descriu cîteva din aceste stări au valorile:

$$\Psi_{100} \equiv \Psi_{(1s)} = (1/\sqrt{2\pi})\,(1/a_0)^{3/2} \exp(-r/a_0) = \text{const.} \exp(-r/a_0),$$

$$\Psi_{(200)} \equiv \Psi_{(2s)} = (1/\sqrt{\pi})\,(1/a_0)^{3/2}\,(1-r/a_0) \exp(-r/a_0) =$$

$$= \text{const.}\,(1-r/a_0) \exp(-r/a_0), \tag{1.17}$$

$$\Psi_{(210)} \equiv \Psi_{(2p)} = \text{const} \cdot r \exp(-r/a_0) \cos\theta.$$

Cunoscînd funcţia de undă Ψ a electronului, se poate determina doar probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit volum elementar ΔV din atom, dată de funcţia $|\Psi|^2 \Delta V$. Produsul sarcinii electronului cu $|\Psi|^2$, adică $e|\Psi|^2$, reprezintă densitatea medie de sarcină în acest volum elementar. Cunoscînd $e|\Psi|^2$ se poate reprezenta distribuţia statistică a sarcinii în atom pentru o stare cuantică dată. Iniţial se consideră independent de valorile unghiurilor θ şi φ, ceea ce determină probabilitatea de a găsi electronul în oricare din volumele elementare cuprinse între sferele de rază r şi $r+\mathrm{d}r$, adică într-o pătură sferică de grosime $\mathrm{d}r$ şi de volum egal cu $4\pi r^2 \mathrm{d}r$, plasată la distanţa r de nucleu. Localizările electronului în diversele elemente de volum ale atomului fiind evenimente care se exclud reciproc, pe baza teoremei adunării probabilităţilor se obţine

$$\mathrm{d}\, W_r = \text{const.}\; R_{nl}^2 (r)\, r^2\, \mathrm{d}r = w_{nl}(r)\, \mathrm{d}r, \tag{1.18}$$

unde $w_{nl}(\mathrm{r}) = 4\pi r^2 R_{nl}^2 (r)$ reprezintă *densitatea radială de probabilitate* de a găsi electronul în pătura sferică de grosime $\mathrm{d}r$ plasată la distanţa r de nucleu.

Din graficile de dependenţă ale lui $w_{nl}(r)$ funcţie de distanţa r (fig. 1.1) se observă că electronul, în oricare din stările posibile, se poate

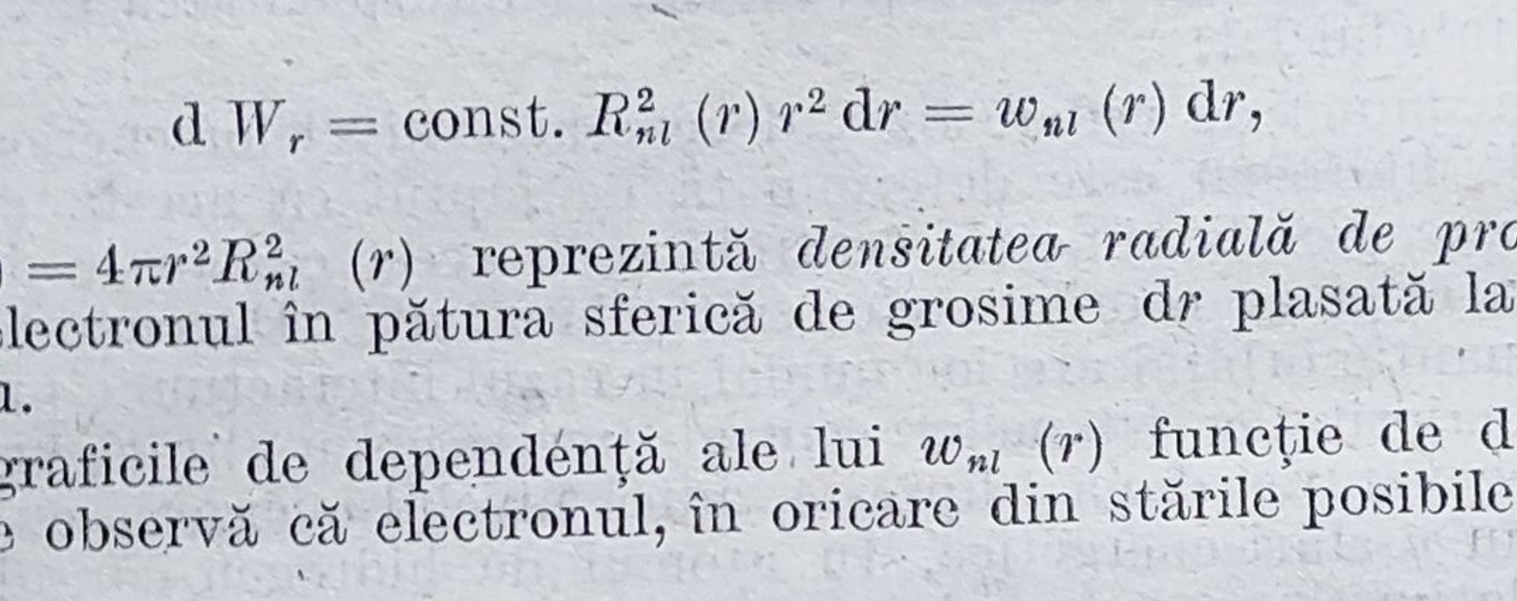


Fig. 1.1. — Graficele de dependenţă ale lui $w_{nl}(r)$ funcţie de distanţa r.

găsi la diverse distanţe de nucleu şi deci nu se poate vorbi de o traiectorie. În schimb se remarcă maximile stărilor electronice $1s$, $2p$, $3d$, ..., care coincid cu razele orbitelor Bohr $n^2 a_0$. Deoarece mişcarea electronului nu mai poate fi reprezentată printr-o traiectorie, forma geometrică a lui $w_{nl}(\mathrm{r})$, pentru o stare dată se numeşte *orbital electronic*. De exemplu, electronul în starea fundamentală nu se mişcă pe o orbită riguros circulară de rază $r = 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ m, ci efectuează mişcări, oarecum dezordonate, constituind *norul electronic*, în jurul nucleului, într-o pătură sferică, fără contur şi dimensiuni definite, a cărei rază medie corespunde

valorii de $0{,}53 \cdot 10^{-10}$ m, ceea ce arată că electronul $1s$ staţionează de preferinţă în vecinătatea razei primei orbite Bohr. Toate celelalte straturi (pături) electronice, cu $n>1$, conţin cîte un orbital s, corespunzător lui $l=0$ ($2s$, $3s$, $4s$, ...) care au simetrie sferică în raport cu nucleul în centrul sferei. Afară de $1s$, care are o singură suprafaţă nodală sferică la ∞, ceilalţi orbitali s au $n-l-1=n-1$ suprafeţe nodale sferice interne, unde funcţia de undă schimbă semnul.

În cazul în care se ia în consideraţie unghiurile θ şi φ, probabilitatea de distribuţie după aceste unghiuri este de forma

$$dW = w_l^m(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi, \tag{1.19}$$

unde $\sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ reprezintă unghiul solid în interiorul căruia sînt cuprinse direcţiile determinate de unghiurile θ şi φ cînd variază între θ şi $\theta+d\theta$, respectiv φ şi $\varphi + d\varphi$, iar $w_l^m(\theta)$ reprezintă *densitatea unghiulară de probabilitate* de a găsi electronul în jurul unei direcţii determinate de unghiurile θ şi φ pînă la un factor constant, $w_l^m \equiv |\Psi_l^m|^2$.

De această dată toate straturile cu $n>1$ conţin pe lîngă orbitali de tip s şi alţi orbitali; astfel, pentru $n=2$, pe lîngă orbitalul $2s$ ($l=0$), apar trei orbitali p ($l=1$ şi $m=-1, 0, 1$) notaţi p_x, p_y, p_z, ce au simetrie axială, fiecare fiind format din două sfere tangente (fig. 1.2), dirijîndu-se

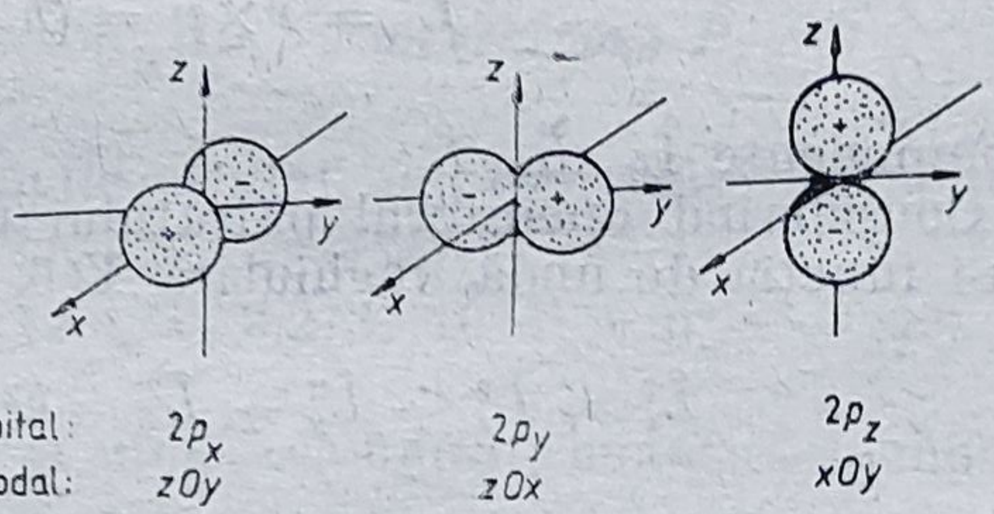


Fig. 1.2. — Orbitalii p.

pe cîte una din axele Ox, Oy, Oz, ce le sînt axe de simetrie; pentru $n=3$, apar în plus şi 5 orbitali d ($l=2$ şi $m=-2, -1, 0, 1, 2$) notaţi d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (fig. 1.3), primii formaţi din cîte 4 lobi echivalenţi,

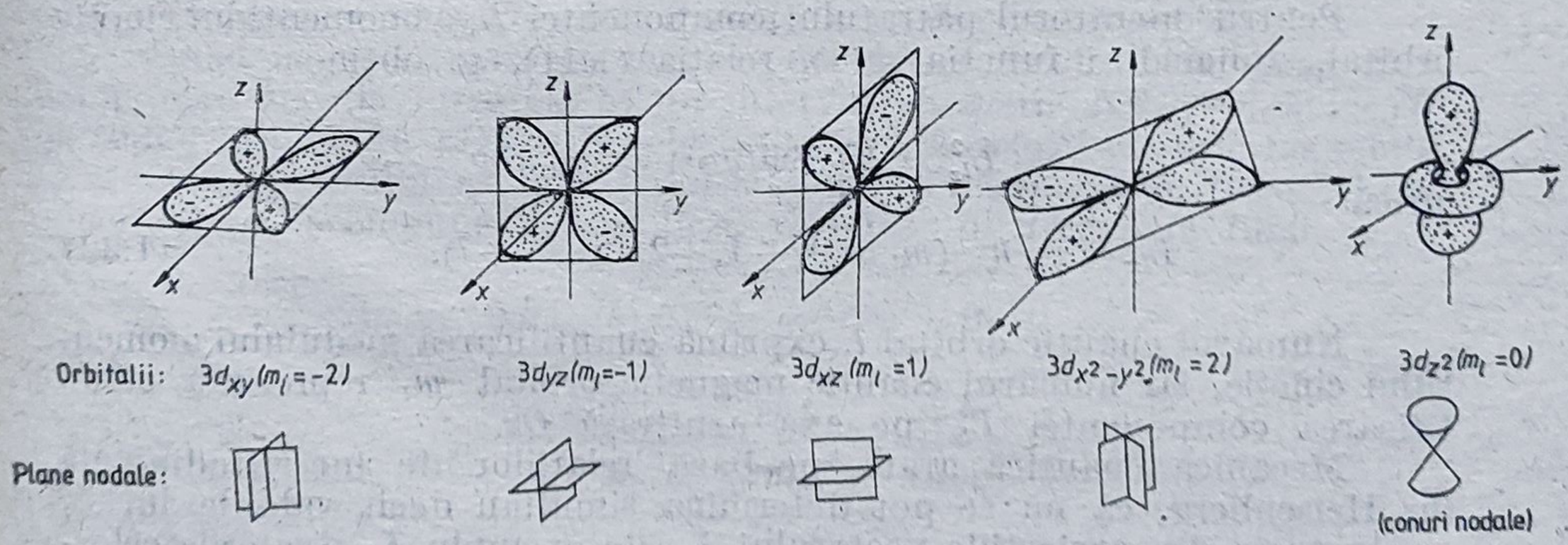


Fig. 1.3. — Orbitalii d.

avînd c a axe bisectoarele unghiului dintre axe, al patrulea avînd lobii de-a lungul axelor Ox și Oy, iar al cincilea avînd numai doi lobi pozitivi concentrați în jurul a xei Oz, ca axă de simetrie și un inel negativ în jurul axei Oz la origine.

La ceilalți atomi, orbitalii sînt construiți după același principiu și ocuparea lor se face conform principiilor mecanicii cuantice : principiul stabilității, principiul excluziunii lui Pauli și regulii lui Hund. De această dată, din cauza repulsiei dintre electroni, orbitalii sînt ușor deformați, dar se admite că au aceleași orientări și simetrie. Principala diferență între orbitalii atomului de hidrogen și cei ai atomilor cu mai mulți electroni constă în faptul că la hidrogen orbitalii cu același n au aceeași energie, în timp ce la ceilalți atomi orbitalii cu același n au energii diferite, datorită atracției diferite de către nucleu ; în acest mod se ridică degenerarea.

1.1.2.2. MOMENTUL CINETIC ORBITAL AL ELECTRONULUI

Electronul, în cadrul mișcării lui în atom, posedă un impuls, $\boldsymbol{p}$, respectiv un moment cinetic orbital, $\boldsymbol{L}_l$, căruia în mecanica cuantică îi corespunde un operator

$$\hat{\boldsymbol{L}}_l = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = (\hbar/i)\boldsymbol{r} \times \Delta, \tag{1.20}$$

de componente $\hat{\mathrm{L}}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$.

Considerînd operatorul pătratului moment cinetic orbital și aplicîndu-i funcția de undă unghiulară $Y(\theta, \varphi)$, relația (1.10), se obține :

$$\hat{L}_l^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hbar^2 \lambda = \hbar^2 l(l+1),$$

deoarece constanta de separare $\lambda = l\ (l+1)$.

Pentru momentul cinetic orbital rezultă valoarea

$$L_l = |\boldsymbol{L}_l| = \sqrt{l\,(l+1)}\,\hbar \quad (l = 0,1,2, \ldots, n-1). \tag{1.21}$$

Pentru operatorul pătratului componentei L_z a momentului cinetic orbital, aplicîndu-i funcția $\Phi(\varphi)$, relația (1.11), se obține

$$\hat{L}_{lz}^2 = \hbar^2(\partial^2\Phi/\partial\varphi^2) = m_l^2\,\hbar^2\Phi,$$

adică

$$L_{lz} = m_l\,\hbar \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l). \tag{1.22}$$

Numărul cuantic orbital l, exprimă cuantificarea modulului momentului cinetic, iar numărul cuantic magnetic orbital m_l reprezintă cuantificarea componentei L_{lz} pe axa arbitrară Oz.

Mecanica cuantică arată, pe baza relațiilor de incertitudine ale lui Heisenberg, că nu se pot determina simultan decît valorile lui L_l^2 și ale uneia din proiecțiile vectorului $\boldsymbol{L}_l$, de exemplu L_{lz}, valorile celorlalte proiecții, L_{l_x} și L_{l_y}, rămînînd nedeterminate, arbitrare.

1.1.2.3. MOMENTUL MAGNETIC ORBITAL AL ELECTRONULUI

Electronul în mișcarea orbitală avînd un moment cinetic orbital, $\boldsymbol{L}_l$ va avea și un moment magnetic orbital, $\boldsymbol{\mu}_l$.

Pentru determinarea valorii lui $\boldsymbol{\mu}_l$ se utilizează expresia hamiltonianului electronului atomului de hidrogen, H, care se află într-un cîmp de inducție magnetică $\boldsymbol{B}$ și care este de forma

$$\mathrm{H} = (1/2m_0)(\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A})^2 + U(r), \tag{1.23}$$

unde $\boldsymbol{A}$ este potențialul vector magnetic, care pentru un cîmp uniform, $\boldsymbol{B}$=const., are forma : $\boldsymbol{A}=(1/2)\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$.

Trecînd la operatorii ce definesc impulsul, $\boldsymbol{p}$, energia, E, și momentul cinetic, $\boldsymbol{L}_l$, pentru ecuația lui Schrödinger ce descrie mișcarea electronului atomului de hidrogen într-un cîmp magnetic, $\boldsymbol{B}$, orientat după axa Oz, se obține

$$\Delta\psi + (2m_0/\hbar^2)[E - m_l(e\hbar/2m_0)B - U(r)]\psi = 0. \tag{1.24}$$

Comparînd această relație (1.24) cu ecuația staționară a lui Schrödinger (1.5) se constată apariția unui termen suplimentar, $m_l(e\hbar/2m_0)B$, a cărui prezență poate fi explicată prin faptul că electronul posedă un moment magnetic orbital, $\boldsymbol{\mu}_l$, care dă o energie suplimentară

$$E_{\mathrm{mag}} = -\boldsymbol{\mu}_l\cdot\boldsymbol{B} = -\mu_{l_z}B = -m_l(e\hbar/2m_0)B. \tag{1.25}$$

Proiecția momentului magnetic orbital, μ_{l_z}, reprezintă un multiplu al mărimii

$$\mu_B = e\hbar/2m_0 = e\hbar/4\pi m_0 = 9{,}273\cdot10^{-24}\ \mathrm{A.m^2},$$

numită *magneton Procopiu—Bohr* și admisă ca unitate cuantică de moment magnetic al electronului.

Conform relației (1.24) energia electronului depinzînd și de m_l, care poate lua $2l+1$ valori pentru fiecare valoare a lui l, rezultă că sub acțiunea cîmpului magnetic degenerarea după m_l dispare, deoarece nivelele degenerate (înainte de existența cîmpului B) se descompun în $2l+1$ nivele egal distanțate. Rezultă o descompunere a liniilor spectrale în cîmp magnetic, care se numește *efect Zeeman normal*.

Luînd în considerare că nivelele energetice rezultate în urma descompunerii se află între ele la un interval energetic $\Delta E_{\mathrm{mag}}=(e\hbar/2m_0)B$ și ținînd seama de regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic ($\Delta m = 0, \pm1$), rezultă că sub acțiunea cîmpului magnetic B, fiecare linie spectrală se decompune în trei linii, variațiile de frecvență fiind

$$\Delta\nu = (\Delta E_{\mathrm{mag}}/h)\,\Delta m = \nu_L\ \Delta m = 0,\ \pm\nu_L,$$

unde

$$\nu_L = \frac{\Delta E_{\mathrm{mag}}}{h} = \frac{e\hbar B}{2m_0h} = \frac{eB}{4\pi m_0} \tag{1.26}$$

se numește *frecvență Larmor*.

Raportul dintre μ_{l_z} și L_{l_z}, numit raport magnetomecanic, γ_l, are valoarea

$$\gamma_l = \frac{\mu_{l_z}}{L_{l_z}} = -g_l \frac{e}{2m_0} = -\frac{e}{2m_0}, \tag{1.27}$$

unde g_l se numește *factor giromagnetic orbital* și are în acest caz valoare 1.

1.1.2.4. MOMENTUL CINETIC ȘI MOMENTUL MAGNETIC DE SPIN AL ELECTRONULUI

Unele rezultate experimentale (structura de multiplet a nivelelor energetice atomice, efectul *Stern—Gerlach* ș.a.) precum și teoria cuantică relativistă a electronului, au arătat că electronul posedă, ca proprietate intrinsecă, pe lîngă masă și sarcină electrică, un moment cinetic propriu, numit *moment cinetic de spin* $\boldsymbol{L}_s$. Ca și la momentul cinetic orbital, valorile proprii ale operatorilor $\hat{L}_s^2$ și $\hat{L}_{sz}$ au valorile

$$L_s = |\boldsymbol{L}_s| = \sqrt{s(s+1)}\ \hbar \tag{1.28}$$

și

$$L_{sz} = m_s \hbar, \tag{1.29}$$

unde s este *numărul cuantic de spin*, iar m_s este *numărul cuantic magnetic de spin*.

Proiecția momentului cinetic de spin, pe axa Oz, avînd numai două valori, $\pm 1/2$, rezultă că numărul cuantic magnetic de spin poate lua $2s+1=2$ valori, condiție în care se obțin:

$$s = 1/2,\ m_s = \pm 1/2. \tag{1,30}$$

În acest caz

$$L_s = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar = (\sqrt{3}/2)\hbar\ ;\ L_{sz} = \pm (1/2)\hbar. \tag{1.31}$$

Dacă electronul posedă un moment cinetic propriu, cel de spin, va avea și un moment magnetic propriu $\boldsymbol{\mu}_s$, numit *moment magnetic de spin*, de valoare

$$|\boldsymbol{\mu}_s| = \gamma_s |\boldsymbol{L}_s| = \gamma_s \sqrt{s(s+1)}\,\hbar = -(\sqrt{3}/2)\gamma_s \hbar \tag{1.32}$$

și

$$\mu_{sz} = \gamma_s L_{sz} = \gamma_s m_s \hbar = \pm (1/2)\gamma_s \hbar,$$

unde constanta de cuplaj γ_s se numește *raport magnetomecanic de spin*.

Măsurătorile experimentale (efectuate de Stern—Gerlach ș.a.) au dat pentru proiecția momentului magnetic de spin valoarea

$$\mu_{sz} = \pm e\hbar/2m_0 = \pm \mu_B \tag{1.33}$$

și în acest caz pentru raportul magnetomecanic de spin rezultă valoarea

$$\gamma_s = \frac{\mu_{sz}}{L_{sz}} = \frac{\mu_{sz}}{m_s \hbar} = -2\frac{e}{2m_0} = -g_s \frac{e}{2m_0}, \tag{1.34}$$

care este dublul valorii raportului magnetomecanic orbital, γ_l, și care impune, pentru factorul giromagnetic de spin, g_s, valoarea 2, căci numai în acest caz plecînd de la (1.27) este îndeplinită condiţia (1.34).

Acest fapt, cunoscut ca *anomalia magnetomecanică* a spinului, evidenţiază faptul că mișcarea de spin nu are nimic comun cu mișcarea orbitală.

1.1.2.5. INTERACŢIA SPIN-ORBITĂ

a. MOMENTUL CINETIC TOTAL AL ELECTRONULUI

În cazul atomului de hidrogen și al atomilor hidrogenoizi, momentul cinetic orbital al electronului, $\boldsymbol{L}_l$, interacționează cu momentul cinetic de spin, $\boldsymbol{L}_s$, dînd momentul cinetic total $\boldsymbol{L}_j$, de valoare

$$L_j = |\boldsymbol{L}_j| = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar, \tag{1.35}$$

unde

$$j = l + \mathrm{s} \tag{1.36}$$

este *numărul cuantic total* fiind numit *număr cuantic intern*, iar prin analogie cu momentele cinetice orbital și de spin, rezultă

$$L_{j_z} = L_{l_z} \pm L_{s_z} = m_j\hbar\,;\quad m_j\hbar = m_l\hbar \pm m_s\hbar\,;\quad m_j = m_l \pm m_s \tag{1.37}$$

adică *numărul cuantic magnetic intern*, m_j, este semiîntreg și variază între limitele $-j$ și $+j$.

Sînt posibile numai două orientări ale vectorilor $\boldsymbol{L}_j$, $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ unul în raport cu ceilalți, una din orientări corespunzînd lui $j=l+s$, cînd $|\boldsymbol{L}_j| > |\boldsymbol{L}_l|$, iar cealaltă lui $j=l-s$, cînd $|\boldsymbol{L}_j| < |\boldsymbol{L}_l|$. Vectorii $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ nu pot fi exact paraleli sau antiparaleli între ei sau cu vectorul $\boldsymbol{L}_j$. Datorită interacțiunii spin-orbită și totodată datorită conservării momentului cinetic total, $\boldsymbol{L}_j$, momentele cinetice $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ vor putea doar să efectueze mișcări de precesie în jurul lui $\boldsymbol{L}_j$. Dacă atomul se află într-un cîmp magnetic, $\boldsymbol{B}$, se observă fenomene diferite în funcție de raportul dintre interacțiunea momentelor $\boldsymbol{L}_l$, $\boldsymbol{L}_s$ între ele și interacția lor separată cu cîmpul magnetic. Se disting două cazuri.

1. Cîmpul magnetic este slab, interacția spin-orbită este mai puternică decît interacția lui $\boldsymbol{L}_l$ sau $\boldsymbol{L}_s$ cu cîmpul magnetic și $\boldsymbol{L}_j$ efectuează o mișcare de precesie în jurul lui $\boldsymbol{B}$, iar $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ continuă să se rotească în jurul lui $\boldsymbol{L}_j$. Posibilitatea diferitelor orientări ale lui $\boldsymbol{L}_j$ în raport cu $\boldsymbol{B}$ reprezintă cauza *efectului Zeeman anomal*, deoarece diverselor orientări le corespund diverse energii, variațiile de energie corespunzătoare cîmpului exterior fiind însă mult mai mici decît variaţia corespunzătoare interacției spin-orbită.

2. Cîmpul magnetic este foarte intens, cînd acțiunea cîmpului asupra fiecăruia din momentele $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ întrece interacţia dintre $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$ (cîmpul „distruge" legătura spin-orbită). În acest caz, fiecare din momentele $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$, independent unul de celălalt, execută o mișcare de precesie în jurul cîmpului magnetic $\boldsymbol{B}$, conducînd la *efectul Zeeman normal*.

Energia electronului corespunzătoare interacției spin-orbită are valoarea

$$E_{sl} = \alpha \boldsymbol{L}_s \boldsymbol{L}_l \tag{1.38}$$

(unde α este o constantă care determină mărimea interacției), depinzînd de orientarea relativă a celor doi vectori $\boldsymbol{L}_l$ și $\boldsymbol{L}_s$. Deoarece $\boldsymbol{L}_s$ poate avea numai două orientări față de $\boldsymbol{L}_l$, rezultă că interacția spin-orbită despică fiecare nivel de energie în două nivele foarte apropiate, numite *dubleți*, un nivel corespunzător lui $|\boldsymbol{L}_j| > |\boldsymbol{L}_l|$ iar celălalt lui $|\boldsymbol{L}_j| < |\boldsymbol{L}_l|$.

b. MOMENTUL MAGNETIC TOTAL AL ELECTRONULUI

Electronului în atom corespunzîndu-i un moment magnetic orbital

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l\,(e/2m_0)\,\boldsymbol{L}_l \tag{1.39}$$

și un moment magnetic de spin

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s\,(e/2m_0)\,\boldsymbol{L}_s), \tag{1.40}$$

unde $g_l = 1$ și $g_s = 2$, din însumarea vectorială a acestora rezultă un moment magnetic total

$$\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s = -(e/2m_0)\,(\boldsymbol{L}_l + 2\boldsymbol{L}_s) = -(e/2m_0)\,(\boldsymbol{L}_j + \boldsymbol{L}_s). \tag{1.41}$$

Experimental se măsoară valoarea medie a momentului magnetic total, $\boldsymbol{\mu}_{\text{med}}$, care reprezintă proiecția momentului magnetic total, $\boldsymbol{\mu}_j$, pe direcția momentului cinetic total $\boldsymbol{L}_j$, adică

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{med}} = (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{L}_j/L_j)\cdot \boldsymbol{L}_j/L_j, \tag{1.42}$$

unde $(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{L}_j/L_j)$ reprezintă mărimea vectorului $\boldsymbol{\mu}_{\text{med}}$ iar $\boldsymbol{L}_j/L_j$ direcția acestuia. Ținînd seama de (1.41) se obține

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{med}} = -\frac{e}{2m_0}\left[(\hat{\boldsymbol{L}}_j + \hat{\boldsymbol{L}}_s)\frac{\hat{\boldsymbol{L}}_j}{L_j}\right]\frac{\hat{\boldsymbol{L}}_j}{L_j} = -\frac{e}{2m_0}\left(1 + \frac{L_j^2 + L_s^2 - L_l^2}{2L_j^2}\right)\hat{\boldsymbol{L}}_j, \tag{1.43}$$

unde utilizînd relațiile de cuantificare pentru $\boldsymbol{L}_j$, $\boldsymbol{L}_s$ și $\boldsymbol{L}_l$, rezultă

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_0}\left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right]\hat{\boldsymbol{L}}_j = -\frac{e}{2m_0}\,g\hat{\boldsymbol{L}}_j, \tag{1.44}$$

unde termenul din paranteză, notat cu g, se numește *factorul giromagnetic* sau *factorul lui Landé*.

Se constată că momentul magnetic mediu al electronului, care se măsoară experimental, depinde de starea cuantică în care se află electronul, stare precizată prin j, s și l.

1.1.3. ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

1.1.3.1. FUNCȚIA DE UNDĂ TOTALĂ A ATOMULUI

Electronii ce intră în constituția unui atom fiind particule identice și indiscernabile nu pot fi numerotate, adică nu se poate urmări deplasarea unui anumit electron, ci se poate determina, din pătratul amplitudinii funcției de undă, ce îi este asociată, probabilitatea prezenței lui într-un volum elementar determinat. Acești electroni nu interacționează, fiecare separat, numai cu nucleul, ci interacționează și între ei, condiție în care energia potențială a întregului atom este

$$U_{\text{atom}} = \sum_i -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_{\substack{i,k \\ (i\neq k)}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ik}}. \tag{1.45}$$

Deoarece orice modificare a mișcării unui electron afectează mișcarea tuturor celorlalți, nu se poate vorbi de energia unui electron și nici de funcția sa de undă, ci de funcția de undă a întregului atom.

Pentru rezolvarea problemei atomilor cu mai mulți electroni se impun unele aproximații, ca cea care neglijează interacția electron-electron, considerîndu-se că fiecare electron se mișcă independent nu în cîmpul central al atomului ci într-un cîmp central mediu, produs de nucleu și ceilalți electroni. Se consideră că prezența celorlalți electroni asupra mișcării unui electron oarecare este determinată de *ecranarea* sarcinii nucleului de către acești electroni, proces concretizat printr-o constantă de ecranare σ.

Pentru descrierea stărilor atomilor cu mai mulți electroni se impune cunoașterea distribuției spațiale a electronilor și orientarea spinilor lor.

Considerînd, pentru simplificare, atomul de heliu, ce are doi electroni și neluînd în considerare, pentru început, spinul, starea fiecărui electron poate fi descrisă prin numerele cuantice n, l și m_l. Notînd cu Ψ_a și Ψ_b funcțiile de undă corespunzătoare stărilor descrise de n_1, l_1 și m_{l_1} și n_2, l_2 și m_{l_2}, funcția de undă a atomului, Ψ_{atom}, care exprimă probabilitatea ca unul din cei doi electroni să se găsească într-un anumit „loc" din atom și, simultan, celălalt în alt „loc" este

$$\Psi_{\text{atom}} = \Psi_a(1)\,\Psi_b(2). \tag{1.46}$$

Dacă cei doi electroni schimbă „locurile" între ei, se obține o stare de aceeași energie

$$\Psi_{\text{atom}} = \Psi_a(2)\,\Psi_b(1). \tag{1.47}$$

Electronii fiind identici și indiscernabili, proprietatea totală de localizare trebuie să fie simetrică în raport cu permutarea celor doi electroni și întrucît funcțiile de undă (1.46) și 1.47) nu au această proprietate, se pot construi combinații liniare de forma

$$\Psi(1,2) = \Psi_a(1)\,\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\,\Psi_b(1), \tag{1.48}$$

care să definească o funcție de undă ce reflectă faptul că cei doi electroni sînt indiscernabili.

Asemenea funcții de undă, denumite *funcții de undă orbitale*, deoarece descriu comportarea electronilor fără a lua în considerare spinul lor, au forma:

$$\Psi_S(1,2) = \Psi_a(1)\,\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\,\Psi_b(1),$$

$$\Psi_A(1,2) = \Psi_a(1)\,\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\,\Psi_a(1) \tag{1.49}$$

și prezintă simetrie pentru probabilitatea de localizare. Funcția Ψ_S este *simetrică* în raport cu permutarea celor doi electroni, adică $\Psi_S(1.2) = \Psi_S(2,1)$, iar funcția Ψ_A este antisimetrică în raport cu aceeași permutare, adică $\Psi_A(1,2) = -\Psi_A(2,1)$.

Dar o descriere completă a stării atomului necesită și considerarea pinului electronilor și în acest caz starea fiecărui electron este descrisă de patru numere cuantice n, l, m_l și m_s.

Spinul unui electron, fiind orientat fie „paralel" fie „antiparalel" față de spinul celuilalt electron, se obține un moment cinetic de spin total $S=0$ sau $S=1$. Stările caracterizate prin $S=0$ sînt numite *singleți*, iar cele cu $S=1$ sînt numite *tripleți* (fig. 1.4), deoarece momentul cinetic de spin poate avea trei orientări în spațiu caracterizate de numerele cuantice magnetice se spin $m_s = 0, \pm 1$.

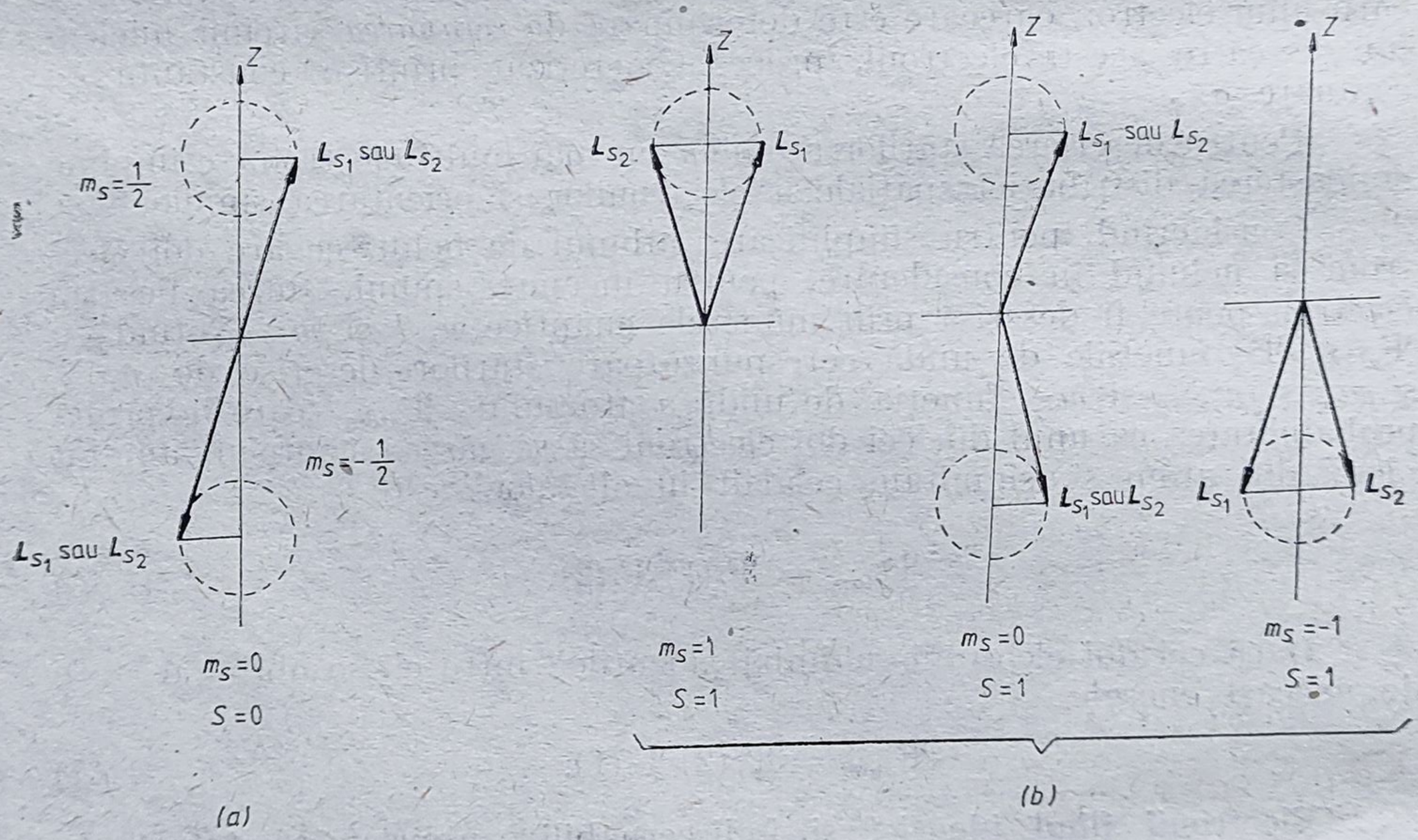


Fig. 1.4. — Momentul cinètic de spin total: a — singlet; b — triplet.

Funcția de undă de spin a stării de singlet este antisimetrică și notînd cu χ $\pm$ funcția de undă de spin a unui electron, aceasta are forma

$$\chi_A = (1/\sqrt{2})\,[\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)] \quad \text{cu } m_s = 0;\ S = 0. \tag{1.50}$$

Cele trei funcţii de undă de spin ale stării de triplet sînt simetrice, avînd formele

$$\chi_s = \begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2) \quad \text{cu } m_s = +1, \\ (1/\sqrt{2})\,[\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1) \quad \text{cu } m_s = 0, \\ \chi_-(1)\chi_-(2) \quad \text{cu } m_s = -1. \end{cases} \tag{1.51}$$

Funcţia de undă totală a atomului rezultă din produsul funcţiilor de undă orbitală şi de spin, adică

$$\Psi_{\text{atom}} = \Psi_{\text{orbital}}\,\chi_{\text{spin}}.$$

Stările de singlet fiind descrise de funcţii de undă orbitale simetrice, iar cele de triplet de funcţii orbitale antisimetrice pentru funcţia de undă totală a atomului rezultă

$$\Psi_{\text{atom}}\,(\text{total}) = \Psi_S\,\chi_A, \text{ pentru singlet,} \tag{1.52}$$

$$\Psi_{\text{atom}}\,(\text{total}) = \Psi_A\,\chi_S, \text{ pentru triplet,}$$

adică funcţia de undă totală a atomilor cu doi sau mai mulţi electroni este întotdeauna o funcţie antisimetrică în raport cu permutarea electronilor.

1.1.3.2. PRINCIPIUL EXCLUZIUNII AL LUI PAULI

Determinarea configuraţiei electronice a unui atom cu mai mulţi electroni se poate face folosind un principiu cuantic formulat de *W. Pauli* în 1925 sub numele de *principiul excluziunii*, conform căruia „într-un atom, doi electroni nu pot fi descrişi de aceleaşi patru numere cuantice".

De exemplu, dacă un atom are N electroni, descris fiecare de cîte un set de numere cuantice n, l, m_l, m_s, seturi notate cu a respectiv b, c ş.a.m.d., funcţia de undă a acestuia, antisimetrică, poate fi scrisă sub forma:

$$\Psi_{\text{atom}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) & \Psi_a(3) & \dots \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2) & \Psi_b 3) & \dots \\ \Psi_c(1) & \Psi_c(2) & \Psi_c(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{1.53}$$

Se observă că permutarea a doi electroni revine la schimbarea a două coloane între ele, ceea ce schimbă semnul funcţiei de undă atomice.

Funcția Ψ_{atom} satisface deci proprietatea de antisimetrie impusă de principiul de excluziune. Dacă doi electroni s-ar afla în aceeași stare cuantică, cele patru numere cuantice corespunzătoare ar fi identice ($a \equiv b$) și Ψ_{atom} s-ar anula datorită coincidenței a două linii din determinant.

1.1.3.3. STRUCTURA ELECTRONICĂ STRATIFICATĂ A ATOMILOR

Modul de așezare a electronilor într-un atom (configurația electronică) se poate determina dacă se ține seama de următoarele două principii : (1) *un atom este stabil cînd energia sa este minimă* ; (2) *principiul excluziunii lui Pauli.*

Neglijînd interacțiile dintre electroni se poate considera că fiecare electron se află într-un cîmp mediu creat de sarcina Ze a nucleului, diminuat parțial prin ecranarea produsă de electronii mai apropiați de nucleu. De asemenea, se mai admite, că toți electronii care au același număr cuantic principal, n, se află, în medie, la aceeași distanță de nucleu și, deci, acești electroni interacționează cu același cîmp electric, adică au, în medie, aceeași energie.

Se spune că acești electroni ocupă un *strat* electronic. Straturile se notează cu litere mari, astfel :

$$n = 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ \ldots$$

$$K\ L\ M\ N\ O\ P\ Q\ \ldots$$

Energia electronilor care se află pe un strat determinat depinde, de asemenea și de numărul cuantic orbital l, într-o mai mică măsură decît de numărul n. Electronii care fac parte din același strat și sînt caracterizați de o anumită valoare a lui l, se spune că formează un substrat electronic.

Pentru a arăta modul de ocupare cu electroni a substraturilor se folosesc notații formate dintr-o cifră, o literă și un exponent, indicînd : cifra, stratul ; litera, substratul ; exponentul, numărul electronilor din substrat. De exemplu $2p^4$ arată că în substratul p ($l=1$) din stratul 2 sînt 4 electroni. Aceste notații se folosesc pentru a indica structura (configurația) electronică a atomilor (elementelor) (de exemplu, cea a Na este $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, adică cei 9 electroni ai Na sînt repartizați astfel : 2 electroni în substratul s din stratul 1, 8 electroni în stratul 2, din care 2 în s și 6 în p, și 1 electron în stratul 3 substratul s).

Un substrat fiind caracterizat prin numărul cuantic principal, n, și numărul cuantic orbital, l, care poate lua n valori ($l=0, 1, 2, \ldots, n-1$), iar fiecărei valori l corespunzîndu-i $2l+1$ valori ale numărului cuantic magnetic orbital m_l ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$), rezultă că unui substrat îi corespund $2l+1$ posibilități de aranjare a electronilor pe așa numiții $2l+1$ *orbitali*. Fiecărei valori m_l corespunzîndu-i două valori posibile ale numărului cuantic magnetic m_s ($+1/2$ și $-1/2$) rezultă că, în conformitate cu principiul excluziunii lui Pauli, în fiecare substrat se pot afla cel mult $2(2l+1)$ electroni, iar numărul maxim de electroni în fiecare strat este

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2\,(2l+1) = 2n^2. \qquad (1.54)$$

În tabelul 1.2 este dat modul de a calcula numărul maxim de electroni pentru primele 4 straturi și substraturile respective funcție de valorile celor 4 numere cuantice n, l, m_l și m_s.

Tabelul 1.2

Numărul maxim de electroni pentru primele 4 straturi și substraturile respective

Stratul $n = 1, 2, \ldots, n$	Substraturile $l = 0, 1, \ldots, n-1$ pentru fiecare n	Orbitalii $m_l = -l \ldots 0 \ldots +l$ pentru fiecare l	electronii de pe orbitalii substraturilor $m_s = \pm 1/2$ pentru fiecare m_l	Număr maxim de electroni	
				pe substraturi $2(2l+1)$	pe straturi $2n^2$
1 (strat K)	0 (substrat s)	0	$\pm 1/2$	2(s)	2
2 (strat L)	0 (substrat s) 1 (substrat p)	0 $-1, 0, 1$	$\pm 1/2$ $3(\pm 1/2)$	2(s) 6(p)	8
3 (strat M)	0 (substrat s) 1 (substrat p) 2 (substrat d)	0 $-1, 0, 1$ $-2, -1, 0, 1, 2$	$\pm 1/2$ $3(\pm 1/2)$ $5(\pm 1/2)$	2(s) 6(p) 10(d)	18
4 (strat N)	0 (substrat s) 1 (substrat p) 2 (substrat d) 3 (substrat f)	0 $-1, 0, 1$ $-2, -1, 0, 1, 2$ $-3, -2, -1, 0, 1, 2. 3$	$\pm 1/2$ $3(\pm 1/2)$ $5(\pm 1/2)$ $7(\pm 1/2)$	2(s) 6(p) 10(d) 14(f)	32

Substraturile și straturile electronice care conțin numărul maxim admis de electroni se numesc complete și conform teoriei lui *Unsold* se caracterizează printr-o distribuție sferică a sarcinii electrice, iar momentele totale orbitale și de spin sînt nule. Electronii care ocupă un strat complet sînt puternic legați, deoarece sarcina pozitivă a nucleului este suficient de mare în comparație cu sarcina electrică negativă care produce ecranări. Deoarece atomii care au numai pături complete nu prezintă moment dipolar, ei nici nu atrag nici nu cedează electroni.

1.1.3.4. COMPUNEREA MOMENTELOR ÎN CAZUL ATOMILOR MULTIELECTRONICI

Cînd pe ultimul strat electronic, cel de valență, al unui atom există mai mulți electroni, atunci, de asemenea, momentul total $\boldsymbol{J}$ este determinat de suma vectorială a momentelor $\boldsymbol{L}_{l_i}$ și $\boldsymbol{L}_{s_i}$ ale electronilor individuali. Datorită interacțiunii dintre acești electroni, posibilitățile de compunere a momentelor $\boldsymbol{L}_{l_i}$ și $\boldsymbol{L}_{s_i}$ se supun unor reguli determinate, care depind de două condiții concrete.

a) *În cazul atomilor ușori*, se utilizează metoda obișnuită de compunere, cînd momentele orbitale $\boldsymbol{L}_{l_i}$ ale electronilor de valență (optici) se compun vectorial și dau un moment rezultant $\boldsymbol{L}$ și, independent, momentele de spin $\boldsymbol{L}_{s_i}$ se compun și dau un moment rezultant $\boldsymbol{S}$. Momentele $\boldsymbol{S}$ și $\boldsymbol{L}$, datorită interacției spin-orbită, formează un moment cinetic rezultant $\boldsymbol{J}$. Acest mod de compunere al momentelor se numește *cuplaj* (LS),

cuplaj normal sau *cuplaj Russel—Saunders* și poate fi reprezentat astfel:

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{L}_{l_i}, \quad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{L}_{s_i} \quad \text{și} \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}, \tag{1.55}$$

unde

$$|\boldsymbol{L}| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar, \quad |\boldsymbol{S}| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar \quad \text{și} \quad |\boldsymbol{J}| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar \tag{1.56}$$

și ale căror proiecții pe o direcție Oz sînt

$$L_z = \sum_i L_{l_{i_z}} = M_L\,\hbar, \quad S_z = \sum_i L_{s_{i_z}} = M_z\,\hbar, \quad J_z = \sum_i J_{i_z} = M\,\hbar, \tag{1.57}$$

unde:

$$L = \sum_i l_i = 1, 2, 3, \ldots, n-1 \quad \text{și} \quad M_L = \sum_i m_{l_i} = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm L$$

sînt totdeauna numere întregi, iar

$$S = \sum_i s_i = 1/2, 1, 3/2, \ldots,$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = \pm S, \pm (S-1), \ldots, 0,$$

$$J = \sum_i j_i = \sum_i (l_i + s_i) = (L+S);\ (L+S-1);\ \ldots;\ (L-S),$$

$$M_j = \sum_i m_{j_i} = \sum_i (m_{l_i} + m_{s_i}) = \pm J;\ \pm(J-1);\ \ldots;\ 0.$$

sînt numere cuantice întregi, dacă numărul electronilor de valență este par sau sînt numere semiîntregi, cînd numărul acestor electroni este impar.

Stările unei configurații cu aceeași L și S constituie un *termen*, fiecare avînd o altă energie.

Energia atomului depinde de orientarea reciprocă a momentelor $\boldsymbol{L}_{l_i}$ (deci de numărul cuantic L), de orientarea reciprocă a momentelor $\boldsymbol{L}_{s_i}$ (de numărul cuantic S) și de orientarea lui $\boldsymbol{L}$ în raport cu $\boldsymbol{S}$ (adică de numărul cuantic J).

Din acest motiv, prin convenție, stările electronice ale atomului se notează printr-un ansamblu format din trei simboluri:

— o literă mare indică mărimea numărului cuantic L, după schema:

$$L = 0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6$$

$$S\ P\ D\ F\ G\ H\ J,$$

— o cifră sus în stînga literei (de exemplu ^3P) indică *multiplicitatea stării* sau a *termenului spectral* și reprezintă numărul orientărilor

posibile ale lui $\boldsymbol{L}$ și $\boldsymbol{S}$, adică numărul valorilor posibile ale lui J, egal cu $2S+1$. Stările care au aceeași L și S, dar J diferiți au practic aceeași energie și constituie un *multiplet*. În mod normal $S \leqslant L$, deci numărul total de valori diferite ale lui J asociate unui termen (LS) (numit *multiplicitatea* termenului) este $2S+1$ (adică cînd J variază de la $L-S$ pînă la $L+S$ el trece prin $2S+1$ valori).

Astfel, cînd $S=0$ și $J=L$, multiplicitatea stării este 1 (*starea de singlet*); cînd $S=1/2$ și $J=L\pm1/2$, multiplicitatea este 2 (*starea de dublet*); cînd $S=1$ și $J=L+1$ sau $L-1$, multiplicitatea este 3 (*starea de triplet*) etc. În cazul configurației electronice $S>L$, multiplicitatea este $2L+1$. Rezultă că despicarea unui termen (LS) după valoarea lui J este un efect al interacției spin-orbită.

Utilizînd aceste două prime simboluri se definesc termenii, a căror formă generală este, de exemplu, ${}^{2S+1}P$.

Datorită limitărilor impuse de principiul excluziunii lui Pauli, în cazul electronilor echivalenți nu sînt posibili toți termenii. De exemplu în cazul configurației atomului de He, $1s^2$, este posibil numai termenul ${}^1S$ deoarece starea cu spini paraleli este interzisă de principiul lui Pauli.

Alte exemple de termeni corespunzători unor configurații cu electroni echivalenți sînt următoarele:

Configurația	s	s^2	p, p^5	p^2, p^4	p^3	d, d^9
Termenii	${}^2S$	${}^1S$	${}^2P$	${}^1S, {}^1D, {}^3P$	${}^4S, {}^2P, {}^2D$	${}^2D$

Cel de al treilea simbol, care definește stările unui termen, este indicat prin valoarea numărului cuantic J, scris jos în dreapta literei (în exemplul citat, forma generală este ${}^{2S+1}P_J$ și o formă concretă ${}^2P_{3/2}$ se citește dublet P trei pe doi și înseamnă configurația electronică la care $S=1/2$, $L=1, J=3/2$).

În cazul cînd momentul cinetic al atomului este determinat de un singur electron, se scrie înainte numărul cuantic principal al acestui electron; de exemplu starea fundamentală a atomului de sodiu se notează $3^2S_{1/2}$, deoarece deasupra straturilor complete (cu $n=1$ și $n=2$) se află un singur electron cu $n=3$, $l=0$, $s=1/2$ și deci $j=1/2$.

b) *În cazul atomilor grei*, sarcina nucleului este atît de mare încît interacțiile spin-orbită dintre $\boldsymbol{L}_{i_i}$ și $\boldsymbol{L}_{s_i}$, condiționate de această sarcină, sînt comparabile cu forțele electrostatice de interacțiune, ceea ce are ca rezultat distrugerea cuplajului (LS). Datorită acestui fapt momentele $\boldsymbol{J}_i$ ale electronilor individuali se compun direct după schema numită cuplaj (jj)

$$\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{l}_i + \boldsymbol{s}_i\,, \quad \boldsymbol{J} = \sum_i \boldsymbol{j}_i \tag{1.58}$$

1.1.4. NUCLEUL ATOMIC

Nucleul, ca parte centrală a atomului, în care este concentrată aproape întreaga lui masă, a fost pus în evidență de către *Rutherford* (1911). Studiul nucleului atomic, respectiv constituția acestuia, între-

geşte studiul atomului în ceea ce priveşte atît structura sa cît şi o serie de constante caracteristice atomului determinate de nucleu şi întrucît atomul se identifică cu elementul, se întregeşte însăşi definiţia elementului.

1.1.4.1. STRUCTURA NUCLEULUI ATOMIC

În stabilirea structurii nucleului, hotărîtoare a fost descoperirea de către *J. Chadwich* (1932) a neutronului, fapt ce le-a permis lui W. *Heisenberg şi D. Ivanenko* să propună un model nou privind structura nucleului — şi anume modelul protono-neutronic al nucleului —, care s-a dovedit superior modelelor mai vechi bazate pe o structură protono-electronică a acestuia.

Conform acestui model, nucleul este format din *protoni* şi *neutroni*, care poartă denumirea generală de *nucleoni*, nucleonul cu sarcină electrică pozitivă fiind protonul, iar nucleonul fără sarcină electrică fiind neutronul.

Numărul de protoni din nucleu, Z, poartă denumirea de *număr atomic*, *număr protonic* sau *număr de ordine*, deoarece determină poziţia elementului în tabelul lui Mendeleev. Acest număr defineşte şi sarcina electrică a nucleului atomic, care fiind un multiplu al sarcinii electronului, va fi dată de produsul Ze ($e=1{,}602\cdot10^{-19}$ C fiind sarcina electronului).

Numărul neutronilor din nucleu se notează cu N iar suma numerelor de protoni şi neutroni din nucleu, $A=Z+N$, determină numărul de nucleoni din nucleu şi este numit *număr de masă* sau *număr nucleonic*. Masa nucleului se dă în *unităţi atomice de masă*.

Speciile nucleare (totodată şi atomice) caracterizate printr-o componenţă definită a nucleului, adică un anumit A şi Z, se numesc *nuclizi* sau *nuclide*. Acestea se notează cu simbolul chimic la care se adaugă, ca indice la stînga sus, numărul de masă A iar la stînga jos, numărul protonic (atomic, de ordine) Z. Astfel, de exemplu: ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$, ${}^{7}_{4}\mathrm{Be}$, ${}^{235}_{92}\mathrm{U}$, sînt nuclizi ai elementelor: heliu, beriliu, uraniu.

În funcţie de numărul nucleonilor (protoni şi neutroni) nuclizii pot fi:

— *izotopi*: cu Z identic dar A diferit (exemplu ${}^{16}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{17}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{18}_{8}\mathrm{O}$) aparţinînd aceluiaşi element chimic. Se cunosc izotopi cu numerele de masă de la 1(${}^{1}_{1}\mathrm{H}$) pînă la 262 (${}^{262}_{105}\mathrm{Ha}$). Izotopii cu numerele de masă mai mari decît 209 sînt radioactivi;

— *izobari*: A identic dar Z diferit (exemplu ${}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$ şi ${}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$). Izobarii stabili se găsesc de regulă în perechi, dar există şi triade de izobari. Se cunosc aproximativ 60 perechi de izobari stabili care apar începînd cu $A=36$;

— *izotoni*: N identic dar A şi Z diferit (exemplu ${}^{18}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{19}_{9}\mathrm{F}$, ${}^{20}_{10}\mathrm{Ne}$ — toţi au $N=10$);

— *izomeri*: Z şi A identic, fiind stări excitate care diferă prin proprietăţile lor radioactive.

În funcţie de valoarea pară (p) şi impară (i) a lui N şi Z, se întîlnesc patru tipuri de nuclee: dublu pare ($p-p$), dublu impare ($i-i$) par impar ($p-i$) şi impar par ($i-p$).

În funcţie de provenienţă, nuclidele pot fi naturale sau artificiale (de sinteză). În prezent se cunosc circa 330 nuclide naturale (din care cel

puţin 60 sînt radioactive) şi peste 1 400 nuclide artificiale, numărul lor crescînd pe măsură ce apar noi căi de sinteză şi noi posibilităţi de detectare.

1.1.4.2. CARACTERISTICILE NUCLEULUI ATOMIC

Pentru investigarea nucleului atomic metoda cea mai eficintă este cea a difuziei particulelor, în acest scop utilizîndu-se fluxuri de electroni şi neutroni. Prin difuzia electronilor pe nucleu se obţin informaţii asupra distribuţiei sarcinii electrice în nucleu, iar prin difuzia neutronilor informaţii asupra distribuţiei substanţei în nucleu. În ambele cazuri, fluxurile de particule trebuie să fie accelerate pînă la o energie pentru care lungimea de undă de Broglie să fie mai mică decît raza nucleului investigat. Pe baza unor asemenea experienţe de difuzie Rutherford consideră că nucleul are o formă sferică. Aceasta constituie doar o aproximaţie deoarece, atît teoretic cît şi experimental, a rezultat că densitatea nucleului nu are aceeaşi valoare în întregul lui volum, ci depinde de distanţa în raport cu centrul nucleului (fig. 1.5). Convenţional se consideră drept rază, R, a nucleului distanţa măsurată din centrul acestuia pînă la locul în care densitatea scade la jumătate din valoarea sa în centru. Din determinările experimentale rezultă că raza, R, astfel definită, este proporţională cu $A^{1/3}$, fiind dată de relaţia

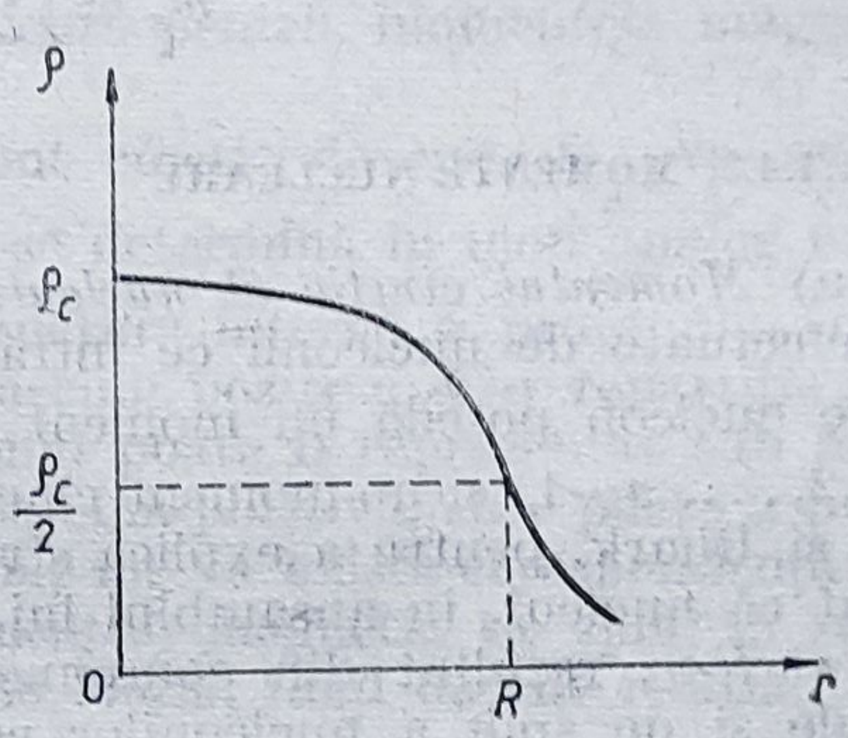


Fig. 1.5. — Determinarea valorii lui R din curba de variaţie a densităţii nucleului funcţie de distanţă în raportul cu centrul nucleului.

$$R = R_0 A^{1/3}, \tag{1.59}$$

în care $R_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ m este o constantă de proporţionalitate caracteristică substanţei nucleare, avînd aceeaşi valoare pentru toate nucleele.

Masele nucleelor sau atomilor se măsoară în kilograme sau mai comod, în *unităţi atomice de masă*, u, care este definită ca reprezentînd 1/12 din masa atomului izotopului $^{12}_{6}C$. Rezultă, astfel

$$1u = m(^{12}_{6}C)/12 = (12g/6{,}02 \cdot 10^{23})/12 = 1{,}66 \cdot 10^{-24}g = 1{,}66 \cdot 10^{-27}kg. \tag{1.60}$$

Echivalentul energetic al unităţii atomice de masă este

$$1u \cdot c^2 \simeq 931{,}48 \text{ MeV}. \tag{1.61}$$

Masa nucleului, m_N, rezultă din însumarea maselor nucleonilor componenți. Dacă se aproximează masa fiecărui nucleon ca fiind egală cu o unitate atomică de masă ($m_p = 1{,}00728$u și $m_n = 1{,}00867$u), pentru masa unui nucleu, m_N, ce conține A nucleoni rezultă valoarea

$$m_N = 1{,}66 \cdot 10^{-27} A \text{ kg}. \tag{1.62}$$

Masele nuclizilor, m_i, determinate inițial cu ajutorul spectrografelor de masă și corectate în ultimul timp pe baza energiei eliberate și absorbite în cursul reacțiilor nucleare, sînt foarte apropiate de numerele de masă.

Masa atomului, m_a, este media ponderală a maselor m_i ale izotopilor componenți ai unui element, în raport cu abundența (concentrația în procente), C_i, în care se găsesc izotopii

$$m_a = (\sum m_i c_i)/c_i.$$

1.1.4.3. MOMENTE NUCLEARE

a) *Momentul cinetic al nucleului* rezultă din mișcările orbitale și de spin efectuate de nucleonii ce intră în componența nucleului. Deoarece fiecare nucleon posedă un moment cinetic orbital, egal cu $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ ($l = 0,1,2,\ldots, n-1$) și un moment cinetic de spin, egal cu $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ ($s = 1/2$), Pauli și Ruark, pentru a explica structura hiperfină a spectrelor, au considerat că nucleul, în ansamblul lui, are un *moment cinetic* propriu numit *spin nuclear*, rezultat din compunerea adecvată a momentelor cinetice orbitale și de spin a nucleonilor componenți, de valoare

$$|\boldsymbol{I}| = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar, \tag{1.63}$$

unde I este *numărul cuantic de spin nuclear*, putînd lua valorile: $I = 0$ ($^4_2$He), 1/2, 1, 3/2, ... pînă la maximum 7 ($^{176}_{71}$Lu) și se determină din raportul intensității componentelor structurii hiperfine.

Momentul cinetic total al unui nucleon fiind semiîntreg (este dat de suma $l+s$), rezultă că spinul nuclear ia valori întregi, în cazul nucleelor cu A par — nucleul fiind boson —, respectiv semiîntregi, în cazul nucleelor cu A impar — nucleul fiind un fermion.

Aceste rezultate conduc la ideea că valoarea semiîntreagă a numărului cuantic I se datorează unui *efect de împerechere* între nucleoni, spinul nuclear fiind determinat de momentul cinetic al ultimului nucleon neîmperechiat.

b) *Momentele magnetice ale nucleonilor*

1. *Mometul magnetic al protonului*, μ_p, rezultă atît din mișcarea orbitală cît și din mișcarea de spin a acestuia. Dacă se ia în considerare numai mișcarea orbitală a protonului, de moment cinetic $\boldsymbol{L}_{l_p} = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$, acesteia îi va corespunde (prin analogie cu paragraful 1.1.2.3, privind

momentul magnetic orbital al electronului) un moment magnetic orbital, de mărime

$$|\boldsymbol{\mu}_{l_p}| = \gamma_{l_p} |\boldsymbol{L}_{l_p}| = (\hbar e/2m_p)\sqrt{l(l+1)} \tag{1.64}$$

a cărui proiecţie pe axa arbitrară Oz va avea valorile

$$\mu_{(l_p)^z} = \gamma_{l_p} L_{(l_p)^z} = (e/2m_p) L_{(l_p)^z} = \gamma_{l_p} m_l \hbar = m_l (eh/2\pi m_p), \tag{1.65}$$

unde m_l este numărul cuantic magnetic iar

$$\frac{e\hbar}{2\pi m_p} = \frac{eh}{4\pi m_p} = \mu_N = 5{,}0504 \cdot 10^{-27}\ \text{A.m}^2 \tag{1.66}$$

se numeşte *magneton nuclear*, fiind de 1 840 ori mai mic decît *magnetonul Procopiu—Bohr*, şi este unitatea de măsură pentru momentele magnetice ale nucleonilor şi nucleelor.

Dar protonul avînd şi un moment cinetic de spin $\boldsymbol{L}_{s_p}$, va avea şi un moment magnetic de spin, $\boldsymbol{\mu}_{s_p}$, ce se determină în mod analog cu cel al electronului (paragraful 1.1.2.4). Structura internă a protonului indică însă o repartiţie mai spre periferie a sarcinii pozitive şi o repartiţie spre centru a masei, condiţie în care protonul poate fi reprezentat sub forma unui centru în jurul căruia se mişcă o sarcină pozitivă, care poate fi pionul π^+. Din această cauză, ca şi la electron, nu va exista corespondenţă teoretică între spinul protonului şi momentul magnetic de spin, în sensul că ultimul este mai mare decît prevede teoria, fiind dat de relaţia

$$\boldsymbol{\mu}_{s_p} = \gamma_{s_p} \boldsymbol{L}_{s_p} = g_{s_p} (e/2m_p)\sqrt{s\,(s+1)}\,\hbar, \tag{1.67}$$

iar proiecţia pe axa Oz are valorile

$$\mu_{(s_p)_z} = \gamma_{s_p} m_{s_p} \hbar = g_{s_p} m_{s_p} \mu_N \tag{1.68}$$

şi

$$\mu_{(s_p)z}\ \text{maxim} = g_{s_p} I_p \mu_N, \tag{1.69}$$

unde m_{s_p} este numărul cuantic magnetic de spin al protonului, $I_p = 1/2$ este numărul cuantic de spin, $g_{s_p} = 5{,}5855$ reprezintă *factorul giromagnetic de* spin al protonului, condiţii în care pentru $\mu_{(s_p)z}$ rezultă valoarea maximă

$$\mu_{(s_p)z}\ \text{maxim} = 2{,}79275\,\mu_N. \tag{1.70}$$

2. *Momentul magnetic al neutronului.* Neutronul, neavînd sarcină electrică, nu posedă un moment magnetic orbital. Dar, deşi se manifestă în exterior neutru, neutronul posedă totuşi un moment magnetic de spin,

datorită structurii sale complexe. *Yukawa* consideră că un interval de timp din viaţa sa neutronul este „disociat" într-un proton si un pion π^-, adică poate fi reprezentat sub forma unui centru încărcat pozitiv în jurul căruia se mişcă o sarcină negativă, care poate fi pionul π^-. Însăşi valoarea factorului giromagnetic de spin al neutronului, $g_{s_n} = -3{,}8263$, fiind negativă, dovedeşte o structură internă avînd sarcina negativă situată la exterior iar cea pozitivă spre centru. Pentru valoarea maximă a momentului magnetic de spin al neutronului se obţine

$$\mu_{(s_n)z} \text{ maxim} = g_{s_n} I_n \mu_N = -1{,}91315 \mu_N, \tag{1.71}$$

semnul „—" arătînd că momentul magnetic de spin al neutronului este de sens contrar momentului cinetic de spin.

3. *Momentul magnetic al nucleului.* Prin compunerea vectorială a momentelor magnetice orbitale şi de spin ale nucleonilor se obţine momentul magnetic al nucleului, $\boldsymbol{\mu}_n$, care este legat de spinul nuclear, $\boldsymbol{I}$, prin relaţia

$$\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \boldsymbol{I} = g_n (e/2m_p) \boldsymbol{I}, \tag{1.72}$$

iar proiecţia acestuia pe axa orbitală Oz are valorile

$$\mu_{n_z} = \gamma_n m_I \hbar = g_n (e/2m_p) m_I \hbar = g_n m_I \mu_N, \tag{1.73}$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear iar m_I este numărul cuantic magnetic, a cărui valoare maximă este $m_I = I$.

4. *Momentul electric cvadripolar al nucleului.* În nucleonii componenţi ai nucleului sarcina electrică fiind distribuită asimetric, rezultă pentru întregul nucleu o deviaţie a acestei distribuţii de la simetria sferică, caracterizată printr-un *moment electric cvadripolar al nucleului*, Q. Consi-

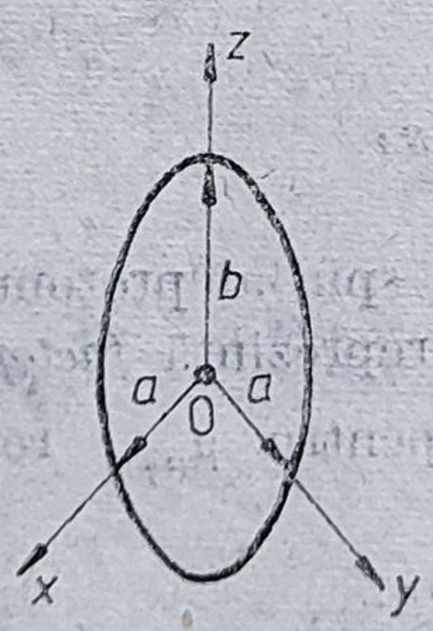


Fig. 1.6. — Forma de elipsoid de revoluţie a nucleului datorată distribuţiei asimetrice de sarcină.

derînd că, datorită acestei distribuţii asimetrice, nucleul are forma unui elipsoid de revoluţie cu semiaxele a şi b (fig. 1,6), densitatea de sarcină fiind aceeaşi în toate punctele, pentru momentul electric cvadripolar

rezultă valoarea

$$Q = (2/5)\, Ze\, (b^2 - a^2). \tag{1.74}$$

Dacă semiaxa b coincide cu direcţia spinului : pentru nucleele alungite pe direcţia spinului, deoarece $b > a$, rezultă $Q > 0$; dacă nucleul este turtit pe direcţia spinului ($b < a$), se obţine $Q < 0$; iar în cazul în care nucleul prezintă simetrie sferică ($b = a$), rezultă $Q = 0$.

Nucleul avînd un moment electric cvadripolar, sub acţiunea unui cîmp electric nivelele energetice ale acestuia se scindează, datorită efectului Stark.

1.1.5. CLASIFICAREA ELEMENTELOR

1.1.5.1. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Cunoscînd structura atomului (nucleul și învelișul electronic) se poate defini noțiunea de element, înțelege principiul clasificării elementelor, lămuri motivul combinării (legării) atomilor și clarifica noțiunea de substanță.

Elementul chimic este un tip de atomi cu același număr protonic Z, care se caracterizează prin proprietăți specifice. Fiecare atom, luat individual, este un element chimic, deci elementul se identifică cu atomul.

Clasificarea elementelor, exprimată sub forma sistemului periodic (tabelul 1.3), se datorește lui Mendeleev (1869), care a așezat elementele în ordinea crescătoare a masei lor atomice. Sistemul cuprinde 7 șiruri orizontale, numite perioade, între limitele cărora proprietăţile variază succesiv și 9 coloane verticale, numite grupe, care conţin unele sub altele elementele cu proprietăţile asemănătoare. Începînd cu perioada 4, grupele I—VII conţin cîte două elemente în fiecare perioadă de aceea grupele conţin cîte două subgrupe numite grupele sau subgrupele principală și secundară. Grupa a VIII-a (secundară) conţine 3 triade; grupa zero, gazele rare. Cele 14 lantanide și 14 actinide din grupa III secundară sînt scrise în afara sistemului. Moseley introducînd în 1913 noţiunea de *număr atomic* (protonic), Z, al elementelor, care coincide cu numărul de ordine fixat de Mendeleev pentru fiecare element în sistemul periodic, modifică însăși baza clasificării, în sensul că proprietatea neperiodică care trebuie să stea la baza clasificării este numărul atomic, fapt ce determină modificarea legii periodicităţii în acest sens. Astfel sînt eliminate criticile aduse sistemului periodic a lui Mendeleev, explicîndu-se inversiunile, iar determinarea numerelor atomice cu spectrele de radiaţii X prevăzînd existenţa unor elemente încă nedescoperite, explică locurile lăsate libere.

Astăzi se știe că mărimile ce caracterizează elementele și anume proprietăţile neperiodice (ca număr de ordine și masă atomică), sînt determinate de nucleu iar proprietăţile periodice depind de învelișul electronic.

Mult folosită este forma lungă a sistemului periodic propusă de Werner (tabelul 1.4).

Tabelul

Sistemul periodic al elementelor

Perioada	Şirul	Gru I a	Gru I b	Gru II a	Gru II b	Gru III a	Gru III b	Gru IV a	Gru IV b
1	I	1H 1,00797							
2	II	3Li 6,939		4Be 9,0122		5B 10,811		6C 12,01115	
3	III	11Na 22,9898		12Mg 24,312		13Al 26,9815		14Si 28,086	
4	IV	19K 39,102		20Ca 40,08		21Sc 44,956		22Ti 47,90	
	V		29Cu 63,54		30Zn 65,37		31 Ga 69,72		32 Ge 72,59
5	VI	37 Rb 85,47		38 Sr 87,62		39 Y 88.905		40 Zr 91,22	
	VII		47 Ag 107,870		48 Cd 112,40		49 In 114,82		50 Sn 118,69
6	VIII	55 Cs 132,905		56 Ba 137,34		57 La* 138,91		72 Hf 178,49	
	IX		79 Au 196,967		80 Hg 200,59		81 Tl 204,37		82 Pb 207,19
7	X	87 Fr (223)		88 Ra (226,05)		89 Ac** (227)		104 Ku (258)	

* Lantanide	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96

** Actinide	90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)

Obs. Valorile din paranteze sînt masele atomice ale izotopului cu viaţa cea mai lungă

1.1.5.2. COMPLETAREA STRATURILOR ELECTRONICE ALE ELEMENTELOR

Legea periodicităţii apare ca o consecinţă a modului de distribuţie a electronilor la elementele succesive din sistemul periodic, adică al principiului constructiv a învelişurilor electronice, care constă din :

— fiecare atom derivă din cel precedent prin adaus de 1 proton în nucleu şi 1 electron în înveliş numit electron distinctiv ;

— principiul excluziunii lui Pauli, conform căruia un orbital atomic nu poate fi ocupat decît de cel mult doi electroni ce au spinii antiparaleli ;

1.3

după Mendeleev (forma scurtă)

pa					
V	VI	VII	VIII		0
b a	b a	b a			
					2 He 4,0026
7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984			10 Ne 20,183
15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453			18 Ar 39,948
23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71
33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909			36 Kr 83,80
41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43Tc (99)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4
51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,904			54 Xe 131,30
73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09
83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)			86 Rn (222)
105 Ha					

64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97

96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lw(Lr) (257)

— principiul stabilității, în sensul ocupării orbitalilor atomici, începînd cu orbitalii de cea mai joasă energie, care sînt cei mai stabili;

— regula lui Hund, conform căreia în același strat se ocupă substraturile în ordinea crescătoare a lui l: s, p, d, f etc., iar la ocuparea orbitalilor aceluiași substrat, intră întîi cîte un electron în fiecare orbital și numai după ce s-au ocupat toți orbitalii cu cîte un electron intră și al doilea pentru cuplare, adică distribuția se face în așa fel încît numărul electronilor cu spini paraleli (necuplați) să fie cît mai mare. Aceasta este starea cea mai stabilă, deoarece principiul excluziunii cerînd ca funcția de undă atomică să fie antisimetrică, funcția de undă de spin a stării fundamentale trebuie să fie cît mai simetrică, deci spinul total să fie cît mai mare, spinii electronilor fiind „cît mai paraleli".

Tabelul 1.4

Forma lungă a sistemului periodic

Grupa	I a	II a	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII (b)	I b	II b	III a	IV a	V a	VI a	VII a	0 (VIII a)
Perioada 1	^{1}H															^{2}He
2	^{3}Li	^{4}Be									^{5}B	^{6}C	^{7}N	^{8}O	^{9}F	^{10}Ne
3	^{11}Na	^{12}Mg									^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	^{18}Ar
4	^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe ^{27}Co ^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn	^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	^{36}Kr
5	^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru ^{45}Rh ^{46}Pd	^{47}Ag	^{48}Cd	^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	^{54}Xe
6	^{55}Cs	^{56}Ba	*^{57}La	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os ^{77}Ir ^{78}Pt	^{79}Au	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn
7	^{87}Fr	^{88}Ra	**^{89}Ac	^{104}Ku	^{105}Ha											

*^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	^{71}Lu		
**^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm	^{97}Bk	^{98}Cf	^{99}Es	^{100}Fm	^{101}Md	^{102}No	^{103}Lw		

*ΣLa

**ΣAc

Completarea straturilor electronice ale elementelor sistemului periodic se face conform tabelului 1.5 a, reprezentată rezumativ pe perioade în tabelul 1.5 *b*.

Urmărind această ordine de completare se evidenţiază principiul constructiv enunţat şi o serie de concluzii:

— fiecare element are un număr de straturi egal cu numărul perioadei din care face parte;

— ordinea ocupării, determinată de ordinea nivelelor energetice, este $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $4f$, $5d$, $6p$, $7s$, $5f$, $6d$, adică la elementele perioadelor mici (1,2,3) se completează stratul exterior n, elementele posedînd doar electroni s şi p; la elementele perioadelor mari, ordinea de succesiune a straturilor şi substraturilor nu mai este respectată, ocuparea unui înveliş superior începînd înainte de completarea învelişului precedent ceea ce duce la apariţia elementelor tranziţionale d şi f, adică în perioadele mari ordinea energetică nu coincide cu cea normală. Totuşi, datorită sarcinii crescînde, poziţia relativă a nivelelor energetice se deplasează tinzînd să apropie din punct de vedere energetic orbitalii aceluiaşi strat, restabilind ordinea normală de succesiune a nivelelor energetice funcţie de numărul cuantic principal, n, şi în cadrul acestuia după valorile crescătoare ale lui l (fig. 1.7).

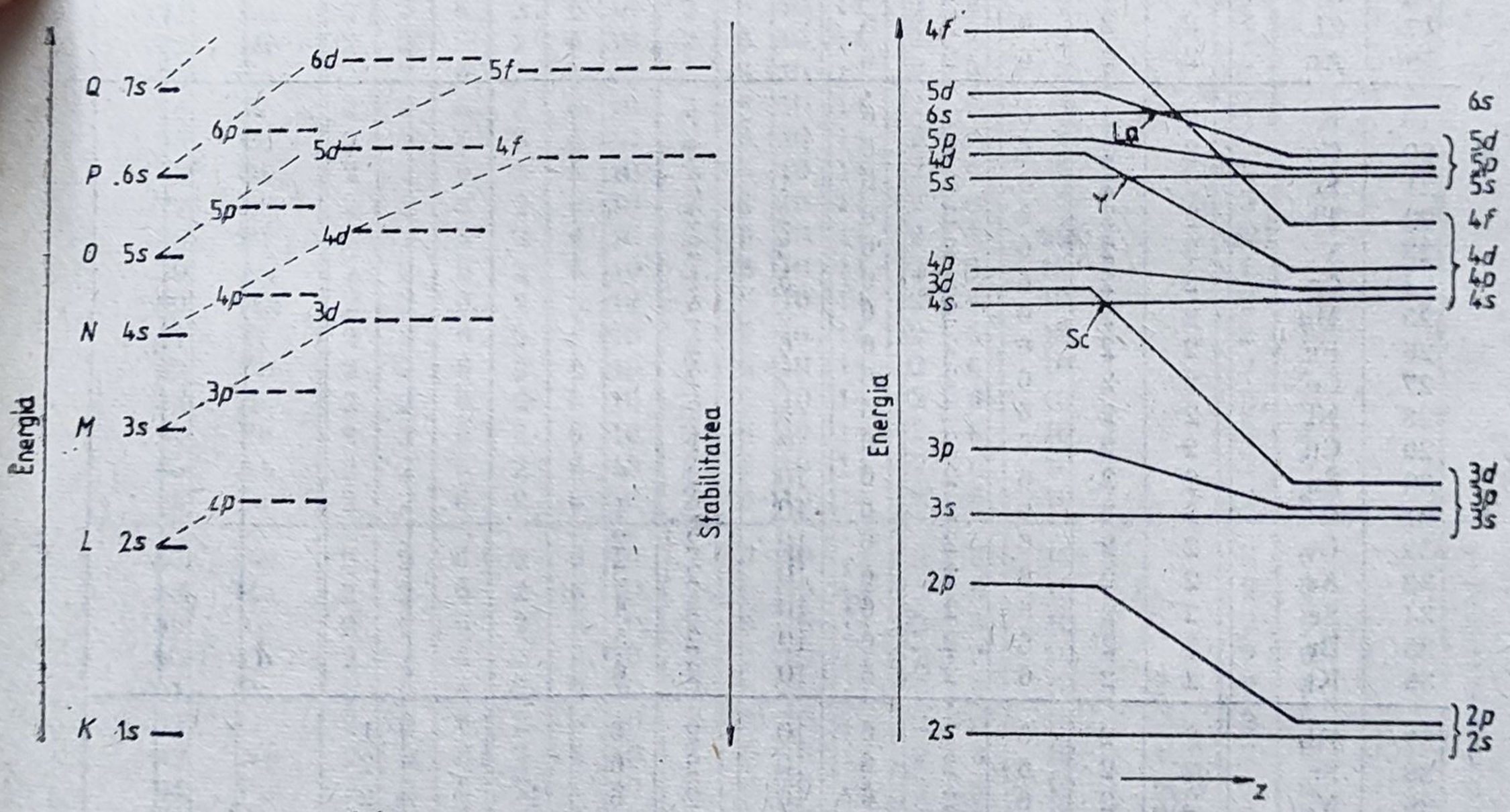


Fig. 1.7. — Ordinea nivelelor energetice: *a* — în atomii neocupaţi cu electroni; *b* — restabilirea ordinii energetice la atomii ocupaţi.

— funcţie de poziţia electronului distinctiv, numit de valenţă, sînt trei categorii de elemente: *elementele grupelor principale*, numite *s* şi *p*, a căror formulă electronică generală este $ns^{1-2}np^{1-6}$; *tranziţionalele d*, care au electronul distinctiv în substratul *d* din stratul $n-1$, penultim al atomului, a căror formulă generală „ideală" este $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}$ (în ordinea ocupării) sau $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ (în ordinea energetică), $(n-1)d$ nefiind niciodată la exteriorul atomului; *tranziţionalele f* au electronul distinctiv

Tabelul

Structura electronică a elementelor cu Z

Strat	K	L		M			N				O			
Substrat	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f
1	H	1												
2	He	2												
3	Li	2	1											
4	Be	2	2											
5	B	2	2	1										
6	C	2	2	2										
7	N	2	2	3										
8	O	2	2	4										
9	F	2	2	5										
10	Ne	2	2	6										
11	Na	2	2	6	1									
12	Mg	2	2	6	2									
13	Al	2	2	6	2	1								
14	Si	2	2	6	2	2								
15	P	2	2	6	2	3								
16	S	2	2	6	2	4								
17	Cl	2	2	6	2	5								
18	Ar	2	2	6	2	6								
19	K	2	2	6	2	6		1						
20	Ca	2	2	6	2	6		2						
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2						
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2						
23	V	2	2	6	2	6	3	2						
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1						
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2						
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2						
27	Co	2	2	6	2	6	7	2						
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2						
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1						
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2						
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1					
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2					
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3					
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4					
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5					
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6					
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1		
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2		
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2		
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2		
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1		
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1		
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1		
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1		
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1		
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10				
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1		
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2		
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1	
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2	
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3	
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4	

1.5. a

$= 1 - 105$

Strat	K	L		M			N				O				P			Q
Substrat	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
53 I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9(8)		1(2)			
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4(5)	2	6	1(0)	2
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6(5)	2	6	(1)	2
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7(6)	2	6	(1)	2
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9(8)	2	6	(1)	2
98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
99 Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
103 Lw	2	2	9	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104 Ku	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
105 Ha	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2

Obs. Configurația electronică a atomilor cîtorva tranziționale *d* și a celor mai multe lantanide și actinide se abate de la forma „ideală" indicată prin formulele generale de la paragraful 1.1.5.2.

Tabelul 1.5. b.

Completarea straturilor electronice ale elementelor sistemului periodic, rezumativ pe perioade

Perioada 1 Elementele	$1s^{1-2}$ H și He			
Perioada 2 Elementele	$2s^{1-2}$ Li și Be	$2p^{1-6}$ B ... Ne		
Perioada 3 Elementele	$3s^{1-2}$ Na și Mg	$3p^{1-6}$ Al ... Ar		
Perioada 4 Elementele	$4s^{1-2}$ K și Ca	$3d^{1-10}$ Sc ... Zn	$4p^{1-6}$ Ga ... Kr	
Perioada 5 Elementele	$5s^{1-2}$ Rb și Sr	$4d^{1-10}$ Y ... Cd	$5p^{1-6}$ In ... Xe	
Perioada 6 Elementele	$6s^{1-2}$ Cs și Ba	$5d^1\ 4f^{1-14}$ La ΣLa*	$5d^{2-10}$ Hf ... Hg	$6p^{1-6}$ Tl ... Rn
Perioada 7 Elementele	$7s^{1-2}$ Fr și Ra	$6d^1\ 5f^{1-14}$ Ac ΣAc*	$6d^2$ și 3 Ku și Ha	

* Aceasta este structura ideală a ΣLa și ΣAc

în substratul *f* din stratul antipenultim al atomului, deci $(n-2)$, a căror formulă generală „ideală" este $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$ (în ordinea ocupării) sau $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1ns^2$ (în ordinea energetică).

La cunoașterea structurii stratificate a atomului și a modului de completare cu electroni a straturilor și substraturilor a contribuit mult și studiul spectrelor optice (atomice) și de radiații X, spectrele optice dînd indicații asupra straturilor exterioare iar spectrele X asupra straturilor interioare.

1.1.6. CARACTERISTICILE GENERALE ALE SIMETRIEI LA ATOMI

Clasificarea nivelelor de energie și a stărilor corespunzătoare lor se bazează pe proprietățile de simetrie ale sistemului atomic considerat.

Tipurile fundamentale de simetrie ale sistemelor atomice sînt *simetria spațială* — care prezintă drept cazuri particulare *simetria sferică* și *simetria axială*, simetria sferică reprezentînd o simetrie *mai înaltă* decît cea axială și o cuprinde — și *simetria de permutare*. În cazul în care se trece de la o simetrie mai înaltă, sferică, la o simetrie mai inferioară, axială, are loc, în mod obligatoriu, o despicare a tuturor nivelelor de energie al căror grad de degenerescență inițial era mai mare decît doi. Simetria de permutare are loc în cazul sistemelor ce conțin particule identice, cînd în urma permutării acestora starea sistemului rămîne aceeași.

1.1.6.1. ELEMENTE DE TEORIA GRUPURILOR

Proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice se determină utilizînd metode matematice de cercetare, bazate pe *teoria grupurilor*. Prezintă un grup, mulțimea elementelor arbitrare (rotații, oglindiri, permutări, transformări liniare ș.a.) care satisface anumite condiții. În spectro-

scopie interesează grupurile care reprezintă mulțimea operațiilor de simetrie care transformă sistemul atomic considerat în el însuși. În cazul simetriei axiale, de exemplu, asemenea operații sînt : rotațiile în jurul unei *axe de simetrie* cu un anumit unghi, oglindirea față de *centrul de simetrie* și oglindirea față de planul de simetrie, iar în cazul simetriei de permutare operațiile de simetrie sînt permutările de particule identice.

Pentru ca mulțimea operațiilor de simetrie să constituie un grup trebuie să fie incluse obligatoriu transformarea identică și operația inversă ; de exemplu, în cazul cel mai simplu al existenței unui singur plan de simetrie, cînd există numai o singură operație de simetrie, diferită de cea identică — oglindirea σ în plan —, pentru a obține un grup este necesar să fie inclusă și operația identică e. În felul acesta grupul de oglindiri în plan conține două operații e și σ.

După numărul elementelor pe care-l conțin — și care reprezintă *ordinul grupului* —, toate grupurile se împart în *finite* (grupul oglindirii în raport cu centrul, oglindirea în raport cu planul, permutarea a două particule identice, care sînt toate grupuri de ordinul doi) și *infinite*, formate dintr-un număr infinit de elemente (grupul infinit de rotații, $C\infty$ în jurul unei axe de ordin infinit ; cazul unei simetrii axiale). Un exemplu de grup finit, de ordinul n, este grupul rotațiilor în jurul unei axe de ordin n, C_n, adică o axă pentru care la o rotație cu un unghi $2\pi/n$ sistemul se transformă în el însuși.

Grupurile pentru care toate elementele se obțin prin înmulțirea elementului inițial prin el însuși se numesc *ciclice*. Cel mai simplu exemplu de grup *neciclic* este grupul de rotații în jurul a trei axe perpendiculare între ele cu un unghi de 180°, D_2. Elementele acestui grup sînt rotațiile în jurul axelor X, Y, Z și operația identică.

În cazul acestui grup de rotații D_2 și al grupurilor de rotații în jurul unei axe de orice ordin, C_n, rezultatul a două operații consecutive de rotație nu depinde de ordinea aplicării lor, adică aceste grupuri îndeplinesc condiția de comutativitate, fiind denumite grupuri *abeliene*. Grupurile pentru care comutativitatea nu este satisfăcută se numesc *neabeliene* și prezintă, ca cel mai simplu exemplu, grupul care se obține din grupul rotațiilor în jurul axei C_n (de ordinul $n > 2$) căruia i se asociază n plane de simetrie, σ_v, care trec prin ea (grupul C_{nv}).

Un grup neabelian important îl constituie grupul rotațiilor tridimensionale, dat de mulțimea tuturor rotațiilor posibile în jurul unui punct fix, adică al rotațiilor în jurul oricărei axe care trece prin punct cu un unghi arbitrar.

În spectroscopia atomică și moleculară se întîlnesc, în primul rînd, *grupurile punctuale de simetrie*, adică grupurile spațiale care în urma aplicării operațiilor de simetrie, ce constau din rotații și oglindiri, lasă un punct fix în spațiu și, în al doilea rînd, cu simetria de permutare, legată de existența unor particule identice, electronii. Pentru descrierea simetriei de punct este nevoie de următoarele elemente de simetrie : centrul de simetrie, planul de simetrie de oglindire, axa de rotație și axa de rotație și oglindire. În cazul atomilor se poate, de exemplu, considera că nucleul este un centru de simtrie, condiție în care i se poate atribui un punct de simetrie de ordinul doi, care este format din operația de oglindire în raport cu centrul de simetrie (inversiunea) și operația identică (lipsa oglindirii).

Pentru un sistem atomic care are o anumită simetrie se obține și o anumită împărțire a stărilor și a nivelelor de energie corespunzătoare lor după diferitele tipuri de simetrie.

Proprietățile tipurilor de simetrie, depind, în mod esențial, de faptul dacă grupul respectiv este sau nu abelian. În cazul grupurilor abeliene se obțin numai tipuri de simetrie nedegenerată și în acest caz la sistemele atomice, care după simetria lor fac parte din grupuri abeliene, nivelele de energie sînt nedegenerate. Pentru grupurile neabeliene se obțin atît tipuri de simetrie nedegenerate, cît și tipuri de simetrie degenerate.

1.2. LEGĂTURI CHIMICE

Prin legături chimice se înțeleg toate forțele dintre atomi, ioni și molecule, ce influențează proprietățile fizice și chimice ale substanțelor, ce constituie formele de existență ale elementelor (substanțele simple sau stările elementare) și ale combinațiilor lor (substanțele compuse).

1.2.1. CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE

Între atomi există trei tipuri principale de legături chimice: *legătura ionică* sau *electrovalența*, *legătura covalentă* sau *covalența*, și *legătura metalică*.

Între atomii lipsiți de afinitate chimică cum sînt atomii gazelor rare, există legături slabe, *forțele van der Waals*.

Între molecule se stabilesc legături intermoleculare de două tipuri, *forțele van der Waals* și *legăturile de hidrogen*, ce apar însă nu numai între molecule.

1.2.2. LEGĂTURI ÎNTRE ATOMI

1.2.2.1. TEORIA ELECTRONICĂ A LEGĂTURILOR CHIMICE: ELECTROVALENȚA ȘI COVALENȚA (teoria precuantică)

Pentru explicarea legării atomilor, dintre diversele teorii emise s-a impus la început teoria electronică a valenței și a legăturilor chimice ce admite că legătura rezultă din interacția unora din electronii straturilor de valență (exterioare), *electroni numiți de valență*, atomii tinzînd să-și formeze configurația stabilă de *octet* a gazelor rare.

Funcție de modul cum se face redistribuirea acestor electroni între atomii ce interacționează rezultă între atomi legătura de tip ionic și legătura covalentă.

a) *Legătura ionică sau electrovalența* (*Kossel*, 1916) apare deoarece prin cedare — acceptare, deci prin transfer de electroni, atomii se transformă în ioni ($\pm$) care apoi se atrag printr-o forță de atracție electro-

statică, care este legătura ionică. Valența este dată de numărul electronilor cedați (+) sau primiți (−) conform reacției Element $^{\pm}ne^{-} \rightarrow$ Element$^{\pm n}$ (din care rezultă $r_{cation} < r_{atom} < r_{anion}$) iar stabilitatea și formarea ionilor este dată de regula lui *Fajans* (1924), conform căreia un atom trece în starea de ion cu atît mai ușor cu cît : (a) configurația electronilor atinsă este mai stabilă (existînd și alte configurații stabile în afară de octet, regula octetului nefiind generală) ; (b) sarcina ionului este mai mică (1 ; 2 ; 3 la cation și 1 ; 2 la anion) ; (c) atomul din care provin este mai mare pentru cation și mai mic pentru anion.

Teoria este aplicabilă atomilor cu electronegativități diferite.

b) *Legătura covalentă sau covalența* (*Lewis—Langmuir*, 1916) se realizează prin punerea în comun (participare) de electroni, fiecare pereche de electroni formînd o legătură ce are loc între atomi nemetalici, deci cu electronegativități identice sau apropiate ($X > 2$).

Regula octetului nu este însă generală, fiind valabilă numai la elementele perioadei 2, numărul maxim de electroni ce se pot grupa în jurul unui atom fiind dat de regula covalenței maxime a lui *Sidgwick*.

Legătura covalentă poate fi : (a) simplă sau multiplă (dublă, triplă) după numărul perechilor de electroni puși în comun, notîndu-se în formulele structurale fiecare cu o linioară și (b) nepolară sau polară.

În cadrul covalenței pure, valența este dată de numărul electronilor puși în comun ; polaritatea creează și în cadrul covalenței noțiunea de valență pozitivă și negativă care aici este formală (fictivă) avînd sensul unei sarcini relative pe care ar căpăta-o atomii dacă legăturile s-ar rupe, electronii trecînd complet de la un atom la altul conform electronegativității.

Covalența dativă sau legătura coordinativă este un caz particular al covalenței în care perechea de electroni de legătură provine de la un singur atom ce posedă o pereche de electroni neparticipanți, numindu-se donor, iar cel ce o folosește. avînd deficit de electroni, acceptor ; se notează cu o săgeată de la donor spre acceptor sau cu o linie (fiind o covalență) și (+) deasupra donorului și (−) deasupra acceptorului, legătura fiind numită și semiionică. Exemple : $H_3N \rightarrow H^+$ în $[NH_4]^+$; $F_3B \leftarrow F^-$ în $[BF_4]^-$; $N \equiv \overset{(+)}{N} - \overset{(-)}{O}$.

1.2.2.2. LEGĂTURA COVALENTĂ ÎN MECANICA CUANTICĂ

Rațiunea împerecherii electronilor, depășirii octetului, deficitul de electroni ai atomilor legați din unele molecule și orientarea în spațiu a covalențelor pot fi explicate numai prin metodele mecanicii cuantice : *metoda legăturilor de valență* (*M.L.V.*) și *metoda orbitalilor moleculari* (M.O.M.), ambele fiind metode aproximative ce dau o imagine parțială a realității. Pentru calcul ambele metode „însumează" funcțiile de undă ale electronilor componenți ai moleculei, după ce în prealabil le atribuie anumiți coeficienți (c_a, c_b etc.), care reprezintă proporția în care norul electronic se distribuie în jurul fiecăruia din nucleele atomice ale moleculei. Operația „însumării" funcțiilor de undă atomice se numește *combinare liniară a orbitalilor atomici* (L.C.A.O.), care, riguros implică atît însumarea cît și diferența, așa cum se practică în M.O.M. Cele două metode diferă între ele prin felul de a se stabili coeficienții și prin valorile adoptate pentru aceștia.

Considerînd cea mai simplă moleculă — cea formată din 2 atomi cu funcţiile de undă Ψ_a şi Ψ_b şi notînd cu c_a şi c_b coeficienţii de distribuţie a norului electronic, pentru funcţia de undă totală se obţine

$$\Psi_{\text{total}} = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b \tag{1.75}$$

iar pentru densitatea de probabilitate a norului electronic rezultă

$$|\Psi_{\text{total}}|^2 = |c_a \Psi_a + c_b \Psi_b|^2 = c_a^2 \Psi_a^2 + c_b^2 \Psi_b^2 + 2 c_a c_b \Psi_a \Psi_b, \tag{1.76}$$

unde primii doi termeni dau densitatea de probabilitate în jurul nucleelor atomice a şi b iar cel de al treilea termen ($2c_a c_b \Psi_a \Psi_b$) corespunde suprapunerii, intrepătrunderii orbitalilor atomici în sensul M.L.V., respectiv măsurii în care aceştia se contopesc într-un orbital molecular de legătură, potrivit M.O.M. Sensul fizic al termenilor $2c_a c_b \Psi_a \Psi_b$ corespunde legăturii dintre atomi şi se numeşte integrala de suprapunere, de întrepătrundere sau de contopire.

Din punct de vedere fizic esenţial este faptul dacă funcţiile de undă se adună sau se scad.

În M.L.V. suma se imaginează sub forma norului a doi electroni de spin contrar, iar diferenţa prin norul a doi electroni de spin paralel, fără ca orientarea absolută a spinului să fie esenţială, iar în M.O.M. suma reprezintă *orbitali moleculari de legătură* (O.M.L.) iar diferenţa *orbitali moleculari de antilegătură* (O.M.A.), fără să aibă importanţă care din lobii acestuia din urmă este pozitiv şi care negativ.

a. *Metoda legăturilor de valenţă* (M.L.V.) sau *metoda perechilor de electroni*, presupune că legăturile se stabilesc prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, fiecare din cei 2 atomi contribuind la fiecare pereche cu cîte un electron desperechiat, mobilul împerecherii constituindu-l compensarea spinului electronilor ce conduce la o stare energetică mai favorabilă.

Numărul covalenţelor normale posibile ale unui atom este egal cu numărul electronilor desperechiaţi pe care îi posedă sau poate să-i aibă prin tranziţii electronice, adică cu numărul de împerecheri de spin pe care le poate realiza prin electronii săi din stratul de valenţă. Electronii de legătură fiind localizaţi la atomii direct legaţi şi legăturile de valenţă sînt localizate între atomii respectivi.

Formarea covalenţei are loc prin cuplarea electronilor odată cu suprapunerea parţială a orbitalilor atomici nedeformaţi şi cu cît porţiunea comună este mai mare legătura este mai tare şi combinaţia mai stabilă. Se pot suprapune orbitali s cu s, s cu p, p cu p, p cu d, d cu d, formîndu-se legături simple sau multiple conform figurii 1.8.

Configuraţia electronică este hotărîtoare pentru numărul de legături ce se formează şi pentru orientarea lor, iar forma spaţială a moleculei este consecinţa orientării orbitalilor atomici care asigură legăturile.

Hibridizarea orbitalilor atomici. Deoarece în moleculă uneori unghiul dintre valenţe este cel al orbitalului atomic ce participă dar alteori diferă, iar valenţa „reală" a unor atomi este mai mare decît cea indicată de struc-

tura electronică exterioară, s-a ajuns la ideea că electronii se pot decupla, mărind prin tranziții electronice numărul covalențelor posibile și că orbitalii atomici, de energii diferite sau apropiate, se pot modifica schimbîndu-și forma și orientarea inițială. Egalizîndu-se în energie, ei se *hibridizează*, dirijîndu-se în spațiu după cel mai simetric aranjament, după cea mai înaltă simetrie. Sînt diferite tipuri de hibridizare și se notează

O.A.	Suprapunerea O.A.	Tipul legăturii		Denumirea legăturii adoptată de la M.O.M.
s	s	ss	legături simple σ	σ(ss)
s	p	sp		σ(sp)
p_z	p_z	pp		σ(pp)
p	d	pd		σ(pd)
s	h	sh		σ(sh)
p	h	ph		σ(ph)
p_x	p_x	pp	legături π în legăturile multiple	π(pp)
p	d	pd		π(pd)

Fig. 1.8. — Suprapunerea orbitalilor atomici (M.L.V).

după orbitalii atomici implicați: sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2, d^2sp, exponentul indicînd numărul orbitalilor atomici puri de același fel implicați. Orbitalii hibridizați avînd diferite simetrii, numărul lor este egal cu numărul orbitalilor puri ce se hibridizează și au fiecare un număr de lobi egal cu al orbitalului atomic pur cel mai ramificat.

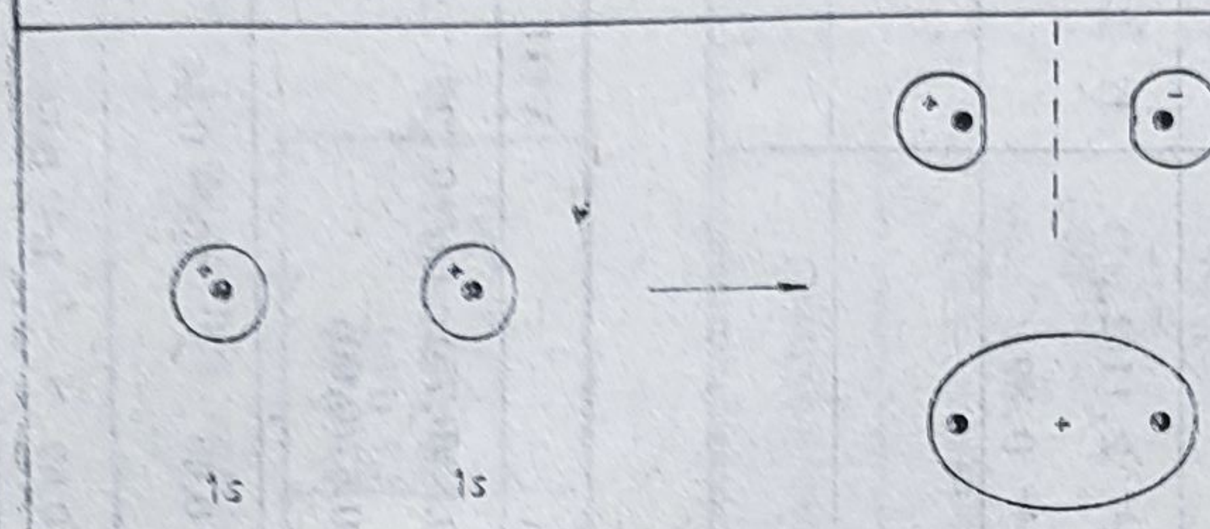
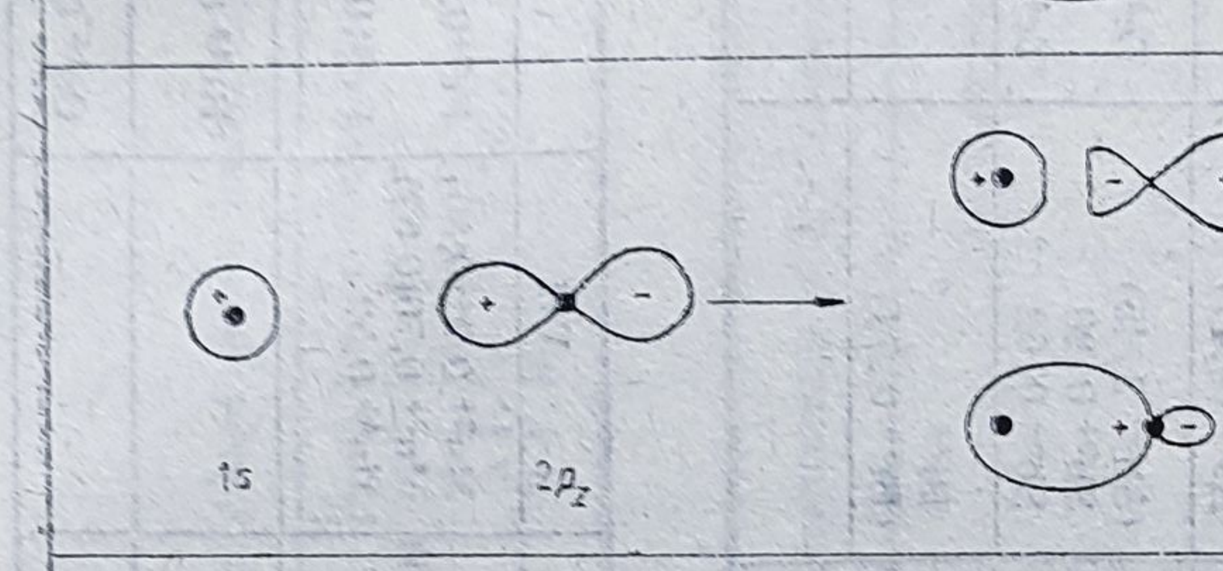
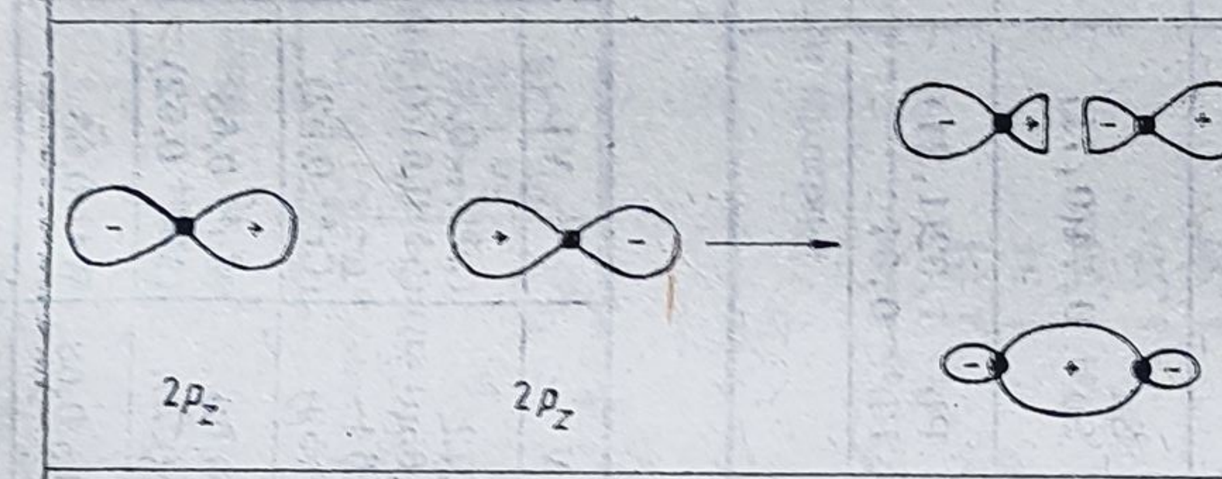
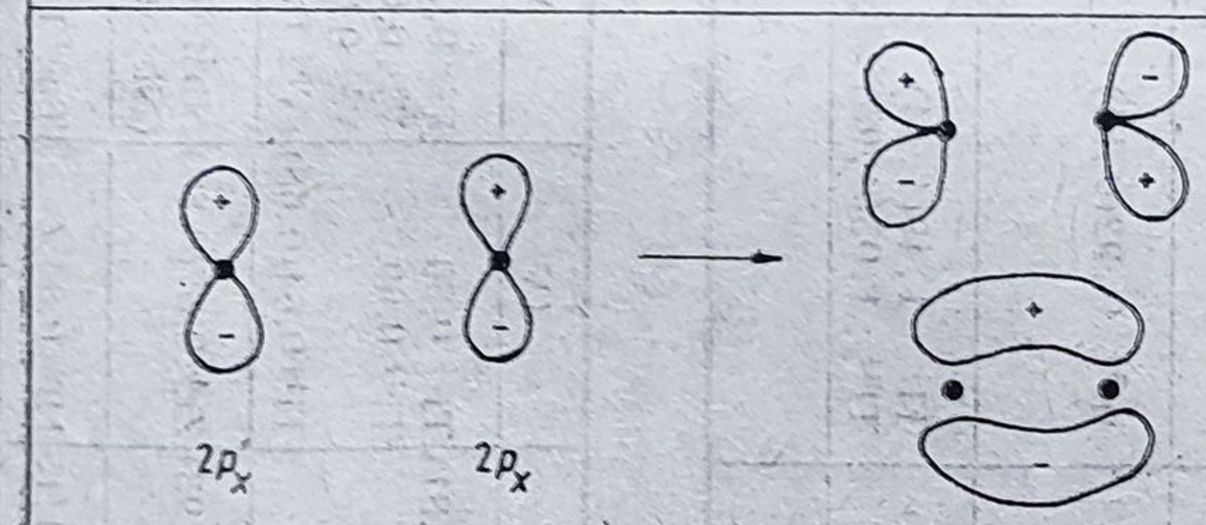
La tranziții identice pot fi hibridizări diferite (exemplu la C, $2s^22p^2 \rightarrow 2s2p^3$ hibridizările pot fi sp^3, sp^2, sp rămînd O.A. p puri); sînt cazuri cînd în hibridizare sînt implicați O.A. neangajați în legături, ocupați (putînd avea loc tranziții, exemplu în ICl_3 sau fără să aibă loc tranziții determinînd pseudostructuri, exemplu la H_2O, NH_3).

b. *Metoda orbitalilor moleculari* (M.O.M.), preconizată de *Hund* (1928) și dezvoltată de *Mulliken*, *Hückel* și alții, consideră, că în principiu, edificiul molecular trebuie tratat nu ca o simplă alăturare de atomi, întrucît orbitalii atomici se deformează, „se contopesc", la formarea orbitalului molecular. Toți electronii, nu numai cei de valență, fiind supuși cîmpului electric rezultant al tuturor nucleelor atomilor din moleculă, se repartizează, în acest cîmp, pe nivele de energie exact ca în atom și în acest caz trebuie găsite funcțiile de undă corespunzătoare acestor nivele, adică orbitalii moleculari. În practică, nu se pot găsi orbitali moleculari exacți ci numai aproximativi, sugerați adesea de simetria moleculei. De asemenea, electronii nivelelor interioare își schimbă puțin nivelele energetice rămînînd orbitali atomici de nelegătură numiți și orbitali moleculari de nelegătură monocentrici (O.M.N.M.), asemenea orbitali rămînînd și în învelișul periferic. În unele molecule poliatomice O.M. sînt policentrici dar în altele sînt localizați la 2 atomi vecini fiind bicentrici.

Formarea orbitalilor moleculari prin deformarea și contopirea O.A., este condiționată de valorile energetice apropiate ale O.A. și de proprietățile de simetrie corespunzătoare, O.A. de anumite orientări neputînd forma O.M. La atomi identici se pot combina numai O.A. cu același n, l, m_l, iar în cazul atomilor diferiți pot fi și O.A. diferiți dar potriviți și de energii apropiate. O.M. se formează în acea regiune unde densitatea de probabilitate a norului electronic este maximă, fiind de formă și energie diferită de O.A. din care provin. Formele O.M. depind de formele O.A. iar numărul O.M. formați este egal cu numărul O.A. din care provin, căci prin contopirea a 2 O.A. iau naștere 2 O.M., unul de legătură (O.M.L), de energie mai joasă, rezultat prin însumarea funcțiilor de undă atomice și unul de antilegătură (O.M.A.), de energie mai mare, rezultat prin scăderea funcțiilor de undă atomice. Orbitalii moleculari se caracterizează prin numerele cuantice n, λ și m (cu λ în loc de l, dar avînd aceleași valori); corespunzător valorilor lui λ, O,M. sînt de tip σ, π, δ, la care printr-un asterisc se indică O.M.A.

Legăturile se realizează prin ocuparea O.M. formați după aceleași principii ca la atomi, dar M.O.M. nu îngrădește formarea covalenței prin necesitatea compensării de spin. Ordinul legăturii sau multiplicitatea legăturii este dat de diferența dintre numărul perechilor de electroni de pe O.M.L. și numărul perechilor de electroni de pe O.M.A.; cînd este zero, efectul de legare se anulează și legătura nu se formează. O.M. formați din 2 O.A, s cu s, s cu p, p_z cu p_z, d_{z^2} cu d_{z^2} (ultimii 2 printr-un singur lob) sînt O.M. σ, legăturile respective sînt σ, iar electronii sînt

σ. O.M. formaţi din 2 O.A. p cu axele paralele sau p cu d sau d cu d (deci prin 2 lobi) sînt O.M.π, legătura este π iar electronii respectivi π (fig. 1.9.).

Imaginea O.A. și O.M.	Notația O.M. (simbolul)	Funcția de undă
	$\sigma^*(1s)$	$s - s$
	$\sigma(1s)$	$s + s$
	$\sigma^*(sp)$	$s - p_z$
	$\sigma(sp)$	$s + p_z$
	$\sigma^*(pp)$	$p_z - p_z$
	$\sigma(pp)$	$p_z + p_z$
	$\pi^*(2p_x)$	$p_x - p_x$
	$\pi(2p_x)$	$p_x + p_x$

Obs.: Ca reper axa Z coliniară cu axa moleculei;
Punctele sînt nucleele.

Fig. 1.9. — Formarea orbitalilor moleculari din orbitalii atomici (M.O.M).

1.2.2.3. CARACTERISTICILE LEGĂTURILOR IONICĂ ŞI COVALENTĂ

Legătura ionică fiind o atracţie electrostatică nu este rigidă, ionii fiind orînduiţi în cristale în mod regulat formînd reţele în care ocupă poziţii în jurul cărora pot oscila; ea nu comportă saturare.

Legătura covalentă este rigidă şi orientată în spaţiu, atomii fiind legaţi la anumite distanţe şi unghiuri, comportînd saturare.

Tabelul 1.6

A. *Raze ionice în Å după Winkler* (relative la n.c. = 6. Factorii de corecție fiind − 6% pentru n.c = 4, + 3% pentru n.c. = 8 și + 12% pentru n.c. = 12); valorile în paranteză sînt după Pauling (pentru n.c. = 6)

Grupele principale

I	II	III	IV	V	VI	VII
						H^- 1,26—1,54(1,53)
Li^+ 0,78(0,60)	Be^{2+} 0,34(0,31)	(B^{3+} 0,20)		(N^{3-} 1,71)	O^{2-} 1,32(1,40)	F^- 1,33(1,36)
Na^+ 0,98(0,95)	Mg^{2+} 0,78(0,65)	Al^{3+} 0,57(0,50)	Si^{4+} 0,39(0,41)	(P^{3-} 2,12)	S^{2-} 1,74(1,84)	Cl^- 1,81(1,81)
K^+ 1,33(1,33)	Ca^{2+} 1,06(0,99)	Ga^{3+} 0,62(0,62)	Ge^{2+} 0,9 Ge^{4+} 0,44(0,53)	(As^{3-} 2,22) As^{3+} (0,69) As^{5+} (0,47)	Se^{2-} 1,91(1,98)	Br^- 1,96(1,95)
Rb^+ 1,49(1,48)	Sr^{2+} 1,27(1,13)	In^{3+} 0,92(0,81)	Sn^{2+} ? Sn^{4+} 0,74(0,71)	(Sb^{3-} 2,45) Sb^{3+} 0,90 Sb^{5+} 0,62	Te^{2-} 2,11(2,21) Te^{4+} 0,89	I^- 2,20(2,16)
Cs^+ 1,65(1,69)	Ba^{2+} 1,43(1,35)	Tl^+ 1,49(1,44) Tl^{3+} 1,05(0,95)	Pb^{2+} 1,32(1,21) Pb^{4+} 0,84	Bi^{3+} ? (Bi^{5+} 0,74)		
	Ra^{2+} 1,52					

Grupele secundare

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cu^+0,96(0,96)	Zn^{2+},083(0,74)	Sc^{3+}0,83(0,81)	Ti^{2+} 0,80 Ti^{3+} 0,69 Ti^{4+}0,64(0,68)	V^{2+} 0,72 V^{3+} 0,65(0,66) V^{4+} 0,6 1 (V^{5+} 0,59)	Cr^{2+} ~0,83 Cr^{3+}0,64(0,64) (Cr^{6+} 0,52)	Mn^{2+} 0,91(0,80) Mn^{3+} 0,70(0,62) Mn^{4+} 0,52	Fe^{2+}0,83(0,75); Co^{2+}0,82(0,72); Ni^{2+}0,78(0,69) Fe^{3+} 0,67(0,60)
Ag^+1,13(1,26)	Cd^{2+}1,03(0,97)	Y^{3+}1,06(0,93)	Zr^{4+}0,87(0,80)	Nb^{4+} 0,69 (Nb^{5+} 0,70)	Mo^{4+} 0,68 (Mo^{6+} 0,62)		Ru^{4+} 0,65 Rh^{3+} 0,68
Au^+1,37(1,37)	Hg^{2+}1,12(1,10)	La^{3+}1,22(1,15	Hf^{4+}0,84	Ta^{5+}Ta 0,68	W^{4+} 0,68		Os^{4+} 0,67 Ir^{4+} 0,66

B. *Raze covalente și distanțe interatomice (Lungimea legăturii)*

B_1. *Raze covalente în Å ale atomilor legați prin legături σ, după Pauling și Winkler (după ultimul unde-s diferite sînt scrise în paranteză)*

H 0,30	Be 1,06(1,07)	B 0,88(0,89)	C 0,77	N 0,70	O 0,65(0,66)	F 0,64
—	Mg 1,40	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
Cu 1,35	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14	Br 1,14(1,11)
Ag 1,53	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32	I 1,33(1,28)
Au 1,50	Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,46		

B_2. *Distanțe interatomice în molecule și cristale*

Legătura covalentă	Distanța interatomică în Å (Lungimea legăturii)
Si—Si (Si cristale)	2,34 (raza covalentă = 1,17)
C—C (diamant, comb. org.)	1,54 („ „ =0,77)
C=C	1,33 („ „ =0,665)
C≡C	1,20 („ „ =0,60)
O—O	1,30 („ „ =0,65)
O=O	1,10 („ „ =0,55)
Si—C	$\frac{(Si-Si)+(C-C)}{2}=\frac{2,34+1,54}{2}=1,94$
C—O	$\frac{(C-C)+(O-O)}{2}=\frac{1,54+1,30}{2}=1,42$
C=O	$\frac{(C=C)+(O=O)}{2}=\frac{1,33+1,10}{2}=1,215$
C—H (etan, $h\,sp^3$)	1,094 } influența hibridizării
C—H (etenă, hsp^2)	1,079 } influența hibridizării
C—H(acetilenă, $h\,sp$)	1,057 } influența hibridizării

Cele mai importante caracteristici ale legăturilor sînt: lungimea, energia de legătură și caracterul iono-covalent.

a) *Lungimea legăturilor* este distanța medie între două nuclee atomice (ionice) legate prin legătura covalentă (ionică).

La *legătura covalentă*, distanțele interatomice (lungimea legăturilor) rămîn aproape invariabile pentru aceeași pereche de atomi cu același tip de legătură și același tip de hibridizare, oglindind măsura suprapunerii (contopirii) O.A.

Distanțele interatomice între atomi identici în molecule și cristale cu rețele covalente împărțite prin 2 dau razele covalente ale atomilor. Razele covalente depind de natura legăturii (simple>duble>>triple); ele sînt aditive, abaterile de la aditivitate datorîndu-se tipului de hibridizare, delocalizării electronilor π sau neparticipanți, ionicității legăturii, legăturilor π retrodonoare sau coordinative π care se suprapun peste legăturile σ și de aceea razele covalente indică raza de acțiune a forțelor chimice.

La *legătura ionică*, razele ionice (diferite de cele covalente) prezintă caracteristicile: $r_c < r_{atom} < r_a$; la ionii izoelectronici (pe orizontală) scad cu creștetea lui Z; în grupă, cresc; la același element r_c scade cu creșterea sarcinii; sînt aditive cînd legătura este pur electrostatică; cînd are caracter iono-covalent se constată abateri. Deoarece legătura ionică se întîlnește la solidele cristalizate, problema razelor ionice este corelată cu starea solidă.

Lungimea legăturii se determină prin metode fizice ca: difracția electronică, analiza roentgenografică, metode spectroscopice ș.a.

În tabelul 1.6 sînt date valorile pentru unele raze covalente, raze ionice și distanțe interatomice.

b) *Energia de legătură* (E_l). În cazul legăturii covalente, pentru moleculele simple biatomice valoarea E_l este dată de energia de rupere a moleculei în atomi, adică de energia de disociere în atomi, care este egală și de semn contrar cu energia de formare a moleculei din atomii liberi, valori determinate pe cale spectrală.

În cazul moleculelor poliatomice E_l este dată de energia medie necesară ruperii legăturilor luată cu semn contrar; energiile sînt aditive și suma energiilor de legătură ale tuturor legăturilor din moleculă va fi egală cu energia (căldura) de formare din atomi a unei molecule.

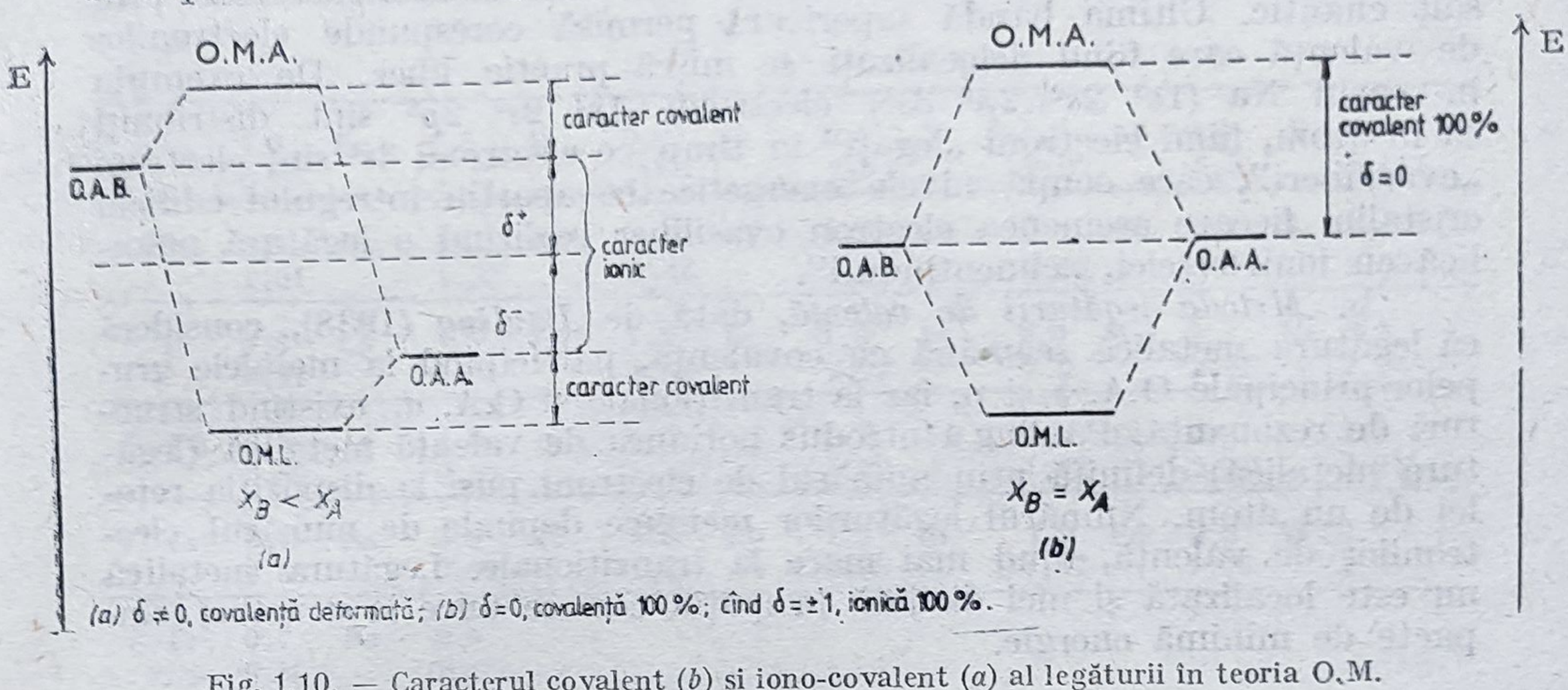
La *legătura ionică*, energia de legătură este energia degajată la atracția ionilor de semn contrar (egală și de semn contrar cu energia de disociere în ioni) fiind funcție de numărul ionilor ce iau parte la formarea rețelei ionice, ținînd seama că legătura ionică nu comportă saturare și deci un ion poate atrage mai mulți ioni de semn contrar.

c) *Caracterul iono-covalent.* Legăturile ionică și covalentă reprezintă două tipuri limită, legăturile fiind în majoritatea cazurilor electrovalențe cu caracter covalent datorită *fenomenelor de polarizație*, sau covalențe deformate cu caracter mai mult sau mai puțin ionic din cauza *polarității legăturii.*

Polaritatea legăturii covalente. Cînd cei 2 atomi ce se leagă sînt identici, electronii de legătură se repartizează în mod egal între cei 2 atomi și legătura este nepolară. Dacă atomii sînt diferiți, densitatea electronică crește în jurul atomului mai electronegativ (a) el căpătînd o sarcină negativă iar cel mai puțin electronegativ (b) o sarcină pozitivă de aceiași mărime, sarcini subunitare, notate cu $\pm\delta$ și legătura covalentă este defor-

mată, polară (sau covalenţă parţial ionică). Cînd $\delta \to 1$, legătura devine ionică, cînd $\delta \to 0$ legătura este o covalenţă pură, iar cînd $\delta = 0{,}5$, legătura este fie o covalenţă polarizată fie o electrovalenţă deformată 50%.

În teoria O.M. caracterul covalent şi iono-covalent al legăturii se reprezintă ca în figura 1.10.



(a) $\delta \neq 0$, covalenţă deformată; (b) $\delta = 0$, covalenţă 100%; cînd $\delta = \pm 1$, ionică 100%.

Fig. 1.10. — Caracterul covalent (*b*) şi iono-covalent (*a*) al legăturii în teoria O.M.

Fenomenele de polarizare constau în acţiunea, respectiv efectul polarizant mai mare la cationi asupra anionilor şi polarizabilitatea, mai ales a anionilor, ce sînt dependente de rază, sarcină şi configuraţia electronică.

Efectul polarizant (deformant) al unui ion creşte cu creşterea sarcinii şi scăderea razei, acţiunea polarizantă fiind mare cînd raportul nr. sarcinilor/r_{cation} este mare; la sarcină şi rază egale are importanţă configuraţia electronică şi anume s^2p^6 efect minim, *d* sau *s* complet, efect maxim.

Polarizabilitatea ionilor creşte paralel cu volumul ionic şi cu sarcina negativă; la rază şi sarcină $\simeq$ egale este mai mare la configuraţiile $s^2p^6d^{10}$ sau *d* incomplet decît la s^2p^6.

1.2.2.4. LEGĂTURA METALICĂ

Ca şi în cazul legăturii covalente, legătura metalică poate fi explicată prin cele două metode ale mecanicii cuantice.

a. *Metoda orbitalilor moleculari* aplicată metalelor, reprezintă teoria benzilor sau zonelor de energie. Electronii în metal nu sînt cu totul liberi, ci distribuţia lor — în special a celor de valenţă — este diferită, ei fiind cvasiliberi, adică ocupînd nivelele energetice ce aparţin întregului edificiu cristalin.

La apropierea a *N* atomi (cu O.A. ocupaţi conform principiilor enunţate la paragraful 1.1.4.2), fiecare nivel energetic izolat (discret) *s*, *p*, *d*, al fiecărui atom se scindează în *N* nivele distincte, apropiate ca energie, ce formează o zonă sau bandă de energie permisă, zone ce sînt separate între ele prin zone sau benzi energetice interzise. Pe fiecare nivel energetic al benzilor permise se găsesc cîte 2 electroni, conform principiului excluziunii lui Pauli, condiţie în care banda este total ocupată cînd con-

ține $2N$ electroni. Electronii benzilor permise inferioare, de lățime redusă, sînt numiți „legați", întrucît nu pot trece decît sub acțiunea unor factori externi pe nivelele unei benzi permise superioare și aceasta deoarece zona interzisă, dintre aceste benzi permise, are o lărgime energetică mare, ce necesită energie mare pentru electronii ce urmează să o traverseze prin salt cuantic. Ultima bandă superioară permisă corespunde electronilor de valență care fiind delocalizați se mișcă practic liber. De exemplu în cazul Na ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$) electronii $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ sînt distribuiți ca în atom, fiind electroni „legați" în timp ce electronii $3s^1$ sînt electroni „cvasiliberi", care ocupă nivele energetice ce aparțin întregului edificiu cristalin, fiecare asemenea electron cvasiliber realizînd o legătură metalică cu ionii rețelei, „cimentîndu-i".

b. *Metoda legăturii de valență*, dată de *Pauling* (1938), consideră că legătura metalică seamănă cu covalența, participînd la metalele grupelor principale O.A. *s* și p, iar la tranziționale și O.A. *d*, existînd structuri de rezonanță. Pauling a introdus noțiunea de valență metalică (legătură metalică) definită prin numărul de electroni puși la dispoziția rețelei de un atom. Numărul legăturilor metalice depinde de numărul electronilor de valență, fiind mai mare la tranziționale. Legătura metalică nu este localizată și nici dirijată în spațiu ceea ce duce la structuri compacte de minimă energie.

1.2.2.5. FACTORI DETERMINANȚI AI LEGĂTURILOR CHIMICE INTERATOMICE

Formarea unui tip de legătură — ionică, covalentă sau metalică — este determinată de o serie de factori dependenți de structura atomilor, corelați, neputînd fi discutați separat și anume: poziția elementelor în sistemul periodic, electronegativitatea, dimensiunile atomilor și ionilor cu sarcina acestora care la rîndul lor cauzează fenomenele de polarizație.

Privind sistemul periodic se observă, în general, că elementele (atomii) grupelor principale din stînga, I și II dau cu elementele grupelor principale din dreapta, legături ionice; elementele din jumătatea dreaptă (grupele principale IV—VII) formează ușor (atomi identici sau diferiți) covalențe; elementele din partea stîngă și inferioară și tranzițională (atomi identici și diferiți) legături metalice; tranzițională și elementele metalice de la sfîrșitul grupelor principale IV—V la stări inferioare formează legături ionice iar la stări superioare covalențe.

Electronegativitatea este o mărime unică introdusă în locul celor două noțiuni folosite la elemente, electropozitiv și electronegativ, pentru care s-au elaborat 3 metode de calcul ce diferă prin mărimea fizică măsurată, dar care ajung la valori apropiate înscrise în așa-numitele scări de electronegativitate ale lui Pauling, Allred-Rochow și Mulliken, în care valoarea maximă o are F(4) și minimă Cs (0,7), H(2,1) fiind la limita dintre metale și nemetale.

În tabelul 1.7 se dau electronegativitățile elementelor.

Considerînd atomii A și B de electronegativități X_A și X_B, relația aproximativă dintre $X_A - X_B = \Delta X$ și caracterul legăturii este:

$\Delta X > 1{,}9$ compus ionic (NaCl: $\Delta X = 3 - 0{,}9 = 2{,}1$).

$\Delta X < 1{,}9$ compus covalent (NH_3: $\Delta X = 3 - 2{,}1 = 0{,}9$).

$\Delta X = 1{,}9$ compus 50% ionic (HF: $\Delta X = 4 - 2{,}1 = 1{,}9$).

Tabelul 1. 7

Valorile electronegativităţii elementelor, rîndul 1 după Pauling (1970), rîndul 2 după Allred şi Rochow (1964)

La grupele principale (elemente *s* şi *p*)

H	2,1 2,1																
Li	1,0 0,97	Be	1,5 1,47	B	2,0 2,01	C	2,5 2,5	N	3,0 3,07	O	3,5 3,5	F	4,0 4,1				
Na	0,9 1,01	Mg	1,2 1,23	Al	1,5 1,47	Si	1,8 1,74	P	2,1 2,06	S	2,5 2,44	Cl	3,0 2,83				
K	0,8 0,91	Ca	1,0 1,04	Ga	1,6 1,82	Ge	1,8 2,02	As	2,0 2,2	Se	2,4 2,48	Br	2,8 2,74				
Rb	0,8 0,89	Sr	1,0 0,99	In	1,7 1,49	Sn	1,8 1,72	Sb	1,9 1,82	Te	2,1 2,01	I	2,5 2,21				
Cs	0,7 0,86	Ba	0,9 0,97	Tl	1,8 1,44	Pb	1,9 1,55	Bi	1,9 1,67	Po	2,0 1,76	At	2,2 1,96				
Fr	0,7 0,86	Ra	0,9 0,97														

La elementele tranziţionale (elemente *d* şi *f*)

Sc	1,3 1,20	Ti	1,5 1,32	V	1,6 1,45	Cr	1,6 1,56	Mn	1,5 1,6	Fe	1,8 1,64	Co	1,9 1,7	Ni	1,9 1,75	Cu	1,9 1,75	Zn	1,6 1,6
Y	1,2 1,11	Zr	1,4 1,22	Nb	1,6 1,23	Mo	1,8 1,3	Tc	1,9 1,36	Ru	2, 2 1,42	Rh	2,2 1,45	Pd	2,2 1,35	Ag	1,9 1,42	Cd	1,7 1,46
La-Lu	1—1,2 1,01—1,4	Hf	1, 3 1,23	Ta	1,5 1,33	W	1,7 1,4	Re	1,9 1,46	Os	2,2 1,52	Ir	2,2 1,55	Pt	2,2 1,44	Au	2,4 1,42	Hg	1,9 1,44
Actinide		Th	1,3 1,11	Pa	1,4 1,14	U	1,4 1,22	Np—No	1,4—1,3 ≃1,22										

Influenţa electronegativităţii se poate arăta schematic astfel:

Electronegativitatea *X*		Interacţia	Legătura
Atom *A*	Atom *B*		
joasă (Cs)	înaltă (F)	transfer	ionică
înaltă (F)	înaltă (F)	participare	covalentă
joasă (Cs)	joasă (Cs)	electroni evasiliberi	metalică

Dimensiunile precum şi raportul razelor celor doi atomi sau ioni care se leagă, au un rol mai mare decît electronegativitatea (dar trebuie corelate cu aceasta şi cu poziţia în sistem explicîndu-se variaţia în grupe şi perioade a tendinţelor de a se forma ioni ± sau covalenţe).

1.2.3. LEGĂTURILE INTERMOLECULARE

1.2.3.1. FORȚELE VAN DER WAALS

Toate moleculele exercită o ușoară atracție între ele prin intermediul unor forțe numite forțe van der Waals, care sînt de natură electrostatică, manifestîndu-se nu între sarcini electrice despărțite ci între dipoli electrici, fie că ei preexistă în moleculă, fie că iau naștere prin procese de inducție. Aceste forțe se împart în trei categorii : *de orientare, de inducție* și *de dispersie*, constituind, în ansamblul lor, *forțele van der Waals.*

a. *Forțele de orientare* apar între molecule polare (ce au moment electric dipolar permanent) și se datoresc procesului de orientare al dipolilor electrici permanenți ai moleculelor, în urma interacției dintre ei, proces ce determină o atracție a acestora.

b. *Forțele de inducție* apar între molecule polare și cele nepolare cînd molecula polară induce în cea nepolară un moment electric dipolar indus și apoi cei doi dipoli electrici, permanent (inductor) și indus, se atrag (efect Debye).

Deoarece în urma interacției dintre dipolii electrici permanenți apare și un proces de inducție, ce determină o mărire a dipolilor ce interacționează, la momentul electric dipolar permanent se adaugă totdeauna unul indus (efect Keesom), adică peste forțele de orientare se suprapun și forțe de inducție.

c. *Forțele de dispersie* (forțe London) apar între molecule nepolare și sînt determinate de faptul că în fiecare moleculă, în cursul mișcării electronilor în jurul nucleelor, apar mici deformări temporare ale norului electronic, însoțite de apariția unui moment electric dipolar temporar. Momentele fluctuante ale acestor dipoli electrici fiind nule numai în valoare medie, interacționează între ele direct și prin procese de inducție, dînd naștere forței atractive de dispersie. Forțele de dispersie se întîlnesc absolut la toate moleculele polare sau nepolare, deci sînt generale, avînd cea mai mare contribuție la realizarea legăturii intermoleculare prin forțe van der Waals.

Ponderea celor trei categorii de forțe van der Waals depinde de polaritatea moleculei și polarizabilitatea ei. Aceste forțe, a căror mărime variază invers proporțional cu puterea a șasea a distanței dintre molecule, sînt neorientate și slabe și de aceea se rup ușor.

În cazul legăturii intermoleculare prin forțe van der Waals, la distanțe mici, încep să se manifeste și forțe de respingere între învelișurile electronice ale moleculelor, care crescînd în valoare cu micșorarea distanței, mai repede decît forțele de atracție, le echilibrează, moleculele apropiindu-se numai pînă la o anumită distanță r, care definește raza van der Waals (lungimea legăturii), cînd energia potențială are valoarea minimă

$$U = -C/r^6 + C_1/r^n \quad (n \gg 6). \tag{1.77}$$

Forțele van der Waals apar și în substanțele cu structuri stratificate fie ionice (exemplu CdI_2), fie atomice (covalente) (exemplu grafitul, BN), între straturi, sau în substanțele macromoleculare cu structuri catenare (exemplu SiS_2), între catene.

1.2.3.2. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Legătura de hidrogen este o punte între doi atomi electronegativi (F, O, N), identici sau diferiţi, printr-un atom de hidrogen legat covalent de unul din cei doi atomi. Legăturile de hidrogen pot fi clasificate :

— după formaţiile între care apar : intermoleculare (molecule identice sau diferite, H_2O, $NH_{3(l)}$, HF, HCN), intramoleculare (Ni-dimetilglioxima), între molecule şi ioni ($[HF_2]^-$, $CuSO_4.5H_2O$), între ioni ($(HCO_3^-)_n$);

— după distanţele interatomice şi energia de legătură în : simetrice, scurte, tari $[HF_2]^-$ şi asimetrice, lungi, slabe (HF, H_2O, $NH_{3(l)}$).

Natura legăturii de hidrogen în cadrul mecanicii cuantice a fost interpretată atît în cazul metodei legăturilor de valenţă, care dă o explicare neunitară,—legăturile slabe prin atracţie electrostatică şi cele tari prin metoda rezonanţei—, cît şi prin metoda orbitalilor moleculari, care oferă o explicare unitară, considerînd legătura tare o legătură σ tricentrică total delocalizată, iar legătura slabă parţial delocalizată.

1.3. MOLECULA

1.3.1. CONSIDERAŢII GENERALE

Moleculele sînt agregate de atomi, uniţi prin legături covalente, caracterizîndu-se prin masă moleculară, structură şi o serie de proprietăţi specifice (optice, electrice, magnetice).

Sistemele cele mai simple sînt moleculele gazelor, care constituie unităţi de sine stătătoare, ai căror atomi sînt legaţi între ei prin forţe intramoleculare foarte intense, faţă de care forţele intermoleculare sînt neglijabile. În lichide şi mai ales în solide individualitatea moleculelor se pierde, acestea constituind sisteme mai complicate în care forţele intermoleculare nu pot fi neglijate, ele avînd un rol important, alături de forţele intramoleculare, la determinarea substanţelor respective.

Cele mai multe edificii moleculare, formate dintr-un număr redus de atomi, cîteva unităţi sau cîteva zeci, sînt considerate *molecule mici* (anorganice şi organice). Există posibilitatea ca pe baza unor reacţii, moleculele mici, de regulă identice, numite *monomeri*, să constituie molecule de dimensiuni mai mari. Astfel se formează *dimerii* (2 monomeri), trimerii (3 monomeri), *tetramerii* etc., denumiţi în general *oligomeri*, care constituie grupul *moleculelor mijlocii*. Dacă însă numărul moleculelor monomere ce participă este mare se obţine o *macromoleculă* (polimer), la care structura este caracterizată prin prezenţa unor grupe de atomi, (unităţi structurale), ce se repetă. Numărul unităţilor structurale, n, se numeşte grad de plimerizare. Valoarea lui n trebuie să fie mai mare decît 100 pentru a trece de la molecule mijlocii (oligomeri) la macromolecule (polimeri), dar aceasta nu reprezintă o graniţă absolută. Sistemele cu un slab sau un puternic grad de polimerizare nu diferă decît prin numărul atomilor care le formează, determinînd trecerea de la mole-

culele mici la macromolecule, a căror masă atinge valori de ordinul 10^7. Este deci imposibil de a se fixa o limită precisă pentru domeniul macromoleculelor, considerîndu-se că se intră în acest domeniu cînd proprietăţile fizice nu variază decît lent cu gradul de polimerizare, aceasta avînd loc, în general, cînd masa moleculară atinge valori de ordinul 10^4.

Masa moleculară este un număr care arată de cîte ori masa moleculei considerate este mai mare decît a 12-a parte din masa atomului izotopului $^{12}_{6}C$ (numită unitate atomică de masă).

1.3.2. CONFIGURAŢIA GEOMETRICĂ (STRUCTURA) ŞI DIMENSIUNILE MOLECULELOR

Structura şi configuraţia geometrică a moleculelor depind de natura legăturilor ce intervin între atomii moleculelor. Dacă atomii sînt legaţi numai printr-o legătură σ, lungimea legăturii este suma unor contribuţii caracteristice din partea ambilor atomi, contribuţii definite prin aşa numitele *raze covalente*. Pentru a se putea forma o imagine mai clară asupra configuraţiei moleculelor trebuie să se ia în considerare şi distanţa la care se poate apropia o altă moleculă de nucleul unui atom angajat în legături chimice în cadrul moleculei, adică este necesar ca pe lîngă distanţele dintre atomii între care există legături covalente să se determine şi distanţele dintre atomii nelegaţi unul de altul, între care acţionează doar forţele van der Waals. Presupunînd şi aici o aditivitate, ca şi în cazul razelor covalente, poate fi stabilită contribuţia fiecărui atom la aceste distanţe interatomice pentru atomii nelegaţi, contribuţii numite *raze van der Waals*, ce sînt mai mari decît razele covalente. Cunoscînd razele covalente şi cele van der Waals şi unghiurile dintre legături pot fi confecţionate modelele geometrice ale diferitelor tipuri de molecule.

Modelele moleculare se obţin însă, în general, cu ajutorul formulelor structurale, care conduc la reprezentări privind aşezarea atomilor în moleculă (nuclee şi electroni care evoluează în jurul acestora) funcţie de tipul legăturilor chimice.

Forma şi dimensiunile moleculei sînt condiţionate de *configuraţia ei de echilibru*, ce reprezintă acea aşezare a nucleelor care determină structura spaţială a moleculei. Orientările segmentelor care leagă nucleele atomilor reprezintă orientările legăturilor chimice dintre atomi, unghiurile dintre aceste segmente reprezintă unghiurile dintre legături iar valorile distanţelor de echilibru dintre nuclee, corespunde lungimii legăturii chimice.

Dimensiunile unei molecule, în cadrul configuraţiei de echilibru, pot fi evaluate, fie prin dimensiunile stratului electronic exterior, care neavînd contur şi graniţe nete nu duc totodeauna la rezultate şi valori concludente, fie prin valorile distanţelor de echilibru dintre nuclee şi a unghiurilor corespunzătoare cînd se obţine o caracteristică perfect determinată a dimensiunii moleculei, permiţînd şi determinarea dimensiunilor moleculei după diverse direcţii. Pe aceste considerente prin *dimensiunile moleculelor se înţeleg dimensiunile configuraţiei de echilibru, determinate prin valorile parametrilor lor, distanţe şi unghiuri de echilibru.*

Distanţele dintre atomi, de ordinul 1—2Å, definesc tăria legăturii, aceasta fiind cu atît mai puternică cu cît distanţa este mai mică.

Forma și dimensiunile moleculelor pot fi foarte variate, în sensul că acestea pot fi liniare, plane, neplane, formate din lanțuri atomice ramificate și neramificate, din structuri ciclice ș.a.m.d.

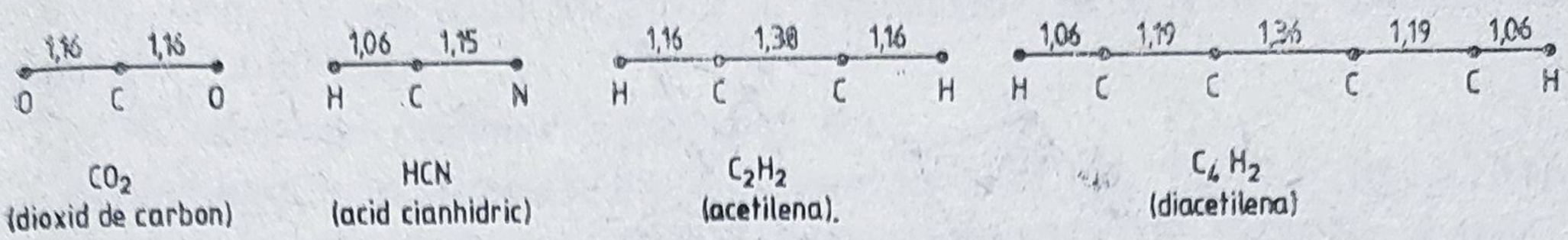


Fig. 1.11. — Molecule liniare.

a) *Moleculele liniare*, considerate cele mai simple (fig. 1.11), cuprind toate moleculele biatomice (CO, NO....), numeroase molecule triatomice (CO_2, CS_2, HCN), unele molecule formate dintr-un număr mare de atomi (C_2H_2, C_2N_2, C_4H_2, ...). Pentru aceste molecule nucleele sînt dispuse pe o singură dreaptă și configurația de echilibru este determinată prin cunoașterea lungimilor de echilibru dintre acestea.

b) *Moleculele plane neliniare* au nucleele situate în același plan și cuprind toate moleculele triatomice neliniare (H_2O, H_2S, NO_2, ...) și o parte din moleculele formate din patru sau mai mulți atomi (H_2CO,

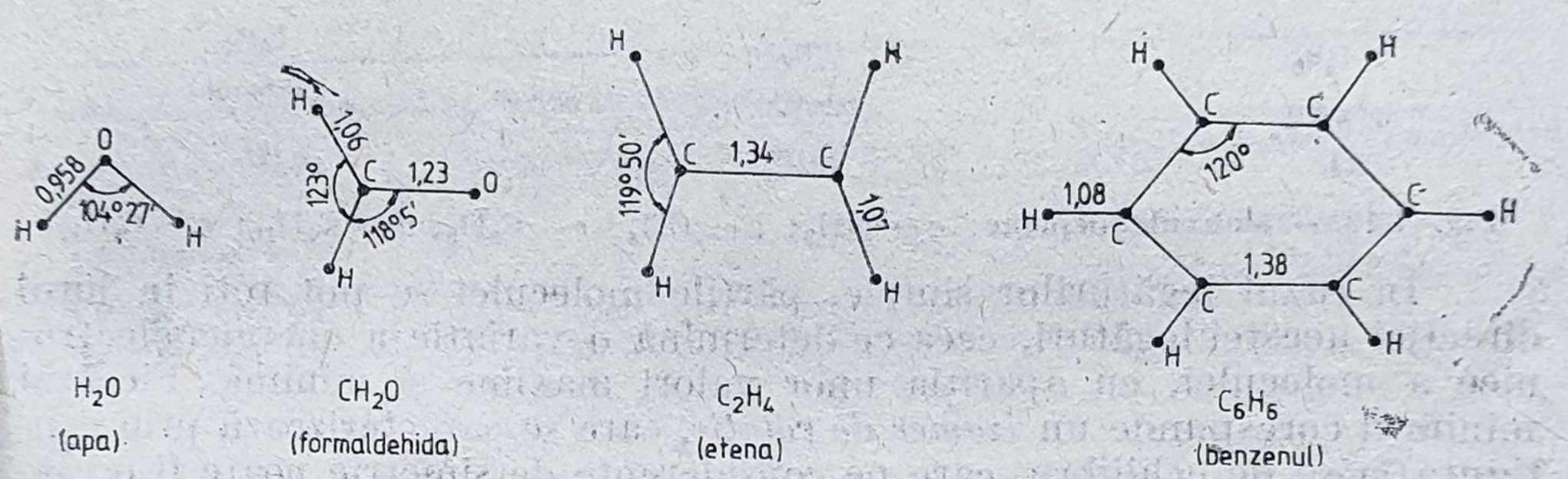


Fig. 1.12. — Molecule plane neliniare.

C_2H_4, C_6H_6, ...) (fig. 1.12). Configurația de echilibru impune, de această dată, cunoașterea pe lîngă lungimea de echilibru a legăturilor dintre atomii vecini și a unghiurilor de echilibru.

c) *Molecule neplane*, ale căror nuclee formează o structură spațială, constituie cazul cel mai general și cuprinde majoritatea moleculelor formate din cel puțin patru atomi. Cele mai simple molecule de acest gen sînt formate fie dintr-un atom central ce este legat cu alți trei atomi identici (NH_3), constituind o piramidă triunghiulară regulată (fig. 1.13*a*), fie dintr-un atom central legat de patru atomi identici (CH_4), constituind un tetraedru (fig. 1.13*b*), la care unghiurile dintre legături sînt egale. Această configurație este specifică hidrocarburilor saturate normale de tipul C_nH_{2n+2}, în care atomii de carbon legați prin linii simple formează o linie frîntă plană neramificată (C_3H_8, fig. 1.13*c*), izomerilor hidrocarburilor saturate de tipul C_nH_{2n+2}, unde atomii de carbon formează lanțuri ramificate (C_4H_{10}, fig. 1.13*d*) și hidrocarburilor saturate cu lanțuri de carbon închise (C_6H_{12}, fig. 1.13 *e*).

Forma moleculelor organice depinde foarte mult de felul legăturilor de carbon: legături simple (C—C), cînd lungimea legăturii este de ordinul 1,54 Å, iar unghiurile sînt de 109°28′; legături duble (C=C), cu

lungimea legăturii de 1,34 Å și unghiurile de 120° ; legături triple (C≡C), cu lungimea legăturii de 1,20 Å, sau de tip intermediar (benzenic), cu distanța legăturii ≃1,40 Å.

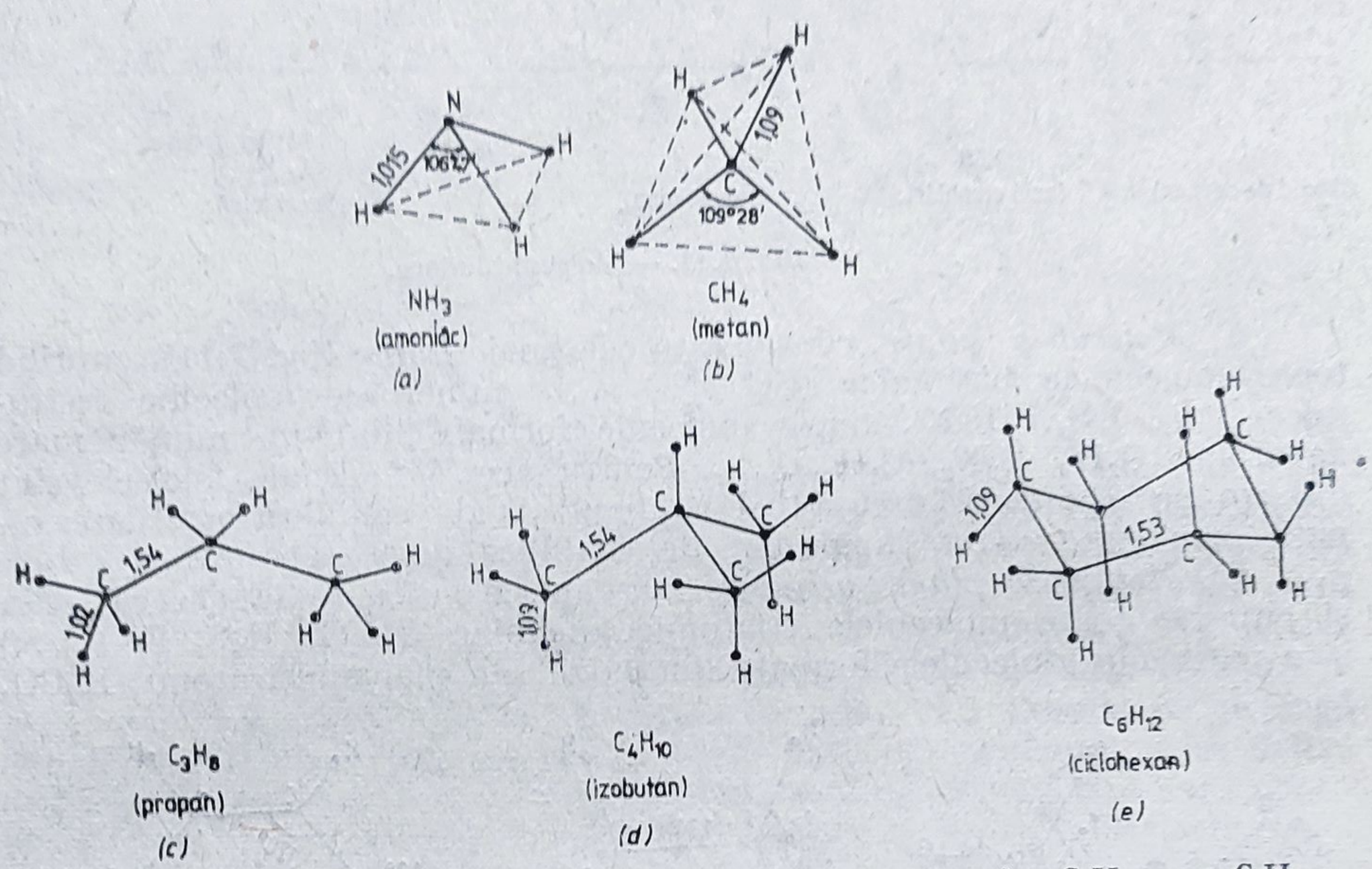


Fig. 1.13. — Molecule neplane: a — NH_3; b — CH_4; c — C_3H_8; d — C_4H_{10}; e — C_6H_{12}

În cazul legăturilor simple, părțile moleculei se pot roti în jurul direcției acestei legături, ceea ce determină o variație a energiei electronice a moleculei, cu apariția unor valori maxime și minime. Fiecărui minim îi corespunde un *izomer de rotație*, care se caracterizează prin configurația sa de echilibru, care pe considerente de simetrie poate fi o *configurație cis* (cele două tetraedre, la fel orientate, sînt așezate exact unul sub altul, figura 1.14 *a*) sau o *configurație trans* (cele două tetraedre rotite de 60° sînt de asemenea plasate unul sub altul, figura 1.14 *b*).

Valorile numerice ale distanțelor și unghiurilor de echilibru se determină experimental prin metode de difracție a radiațiilor X, a electronilor și neutronilor, cît și prin metode spectroscopice, în special a spectrelor de rotație a moleculelor.

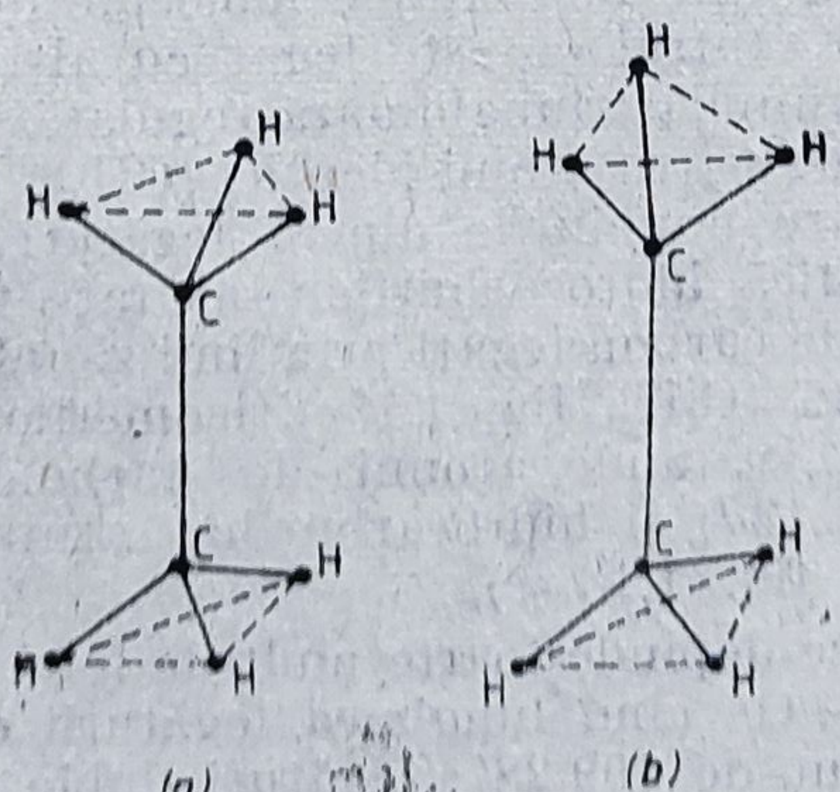


Fig. 1.14. — Izomeri de rotație: a — forma cis; b — forma trans.

1.3.3. TIPURI DE MOLECULE

În funcție de tipul atomilor și legăturilor se disting următoarele tipuri de molecule:

A. *Molecule biatomice*, care pot fi:

A_1 — homonucleare, formate din doi atomi identici (H_2, F_2, N_2) (fig. 1.15*a*)

A_2 — heteronucleare, formate din doi atomi diferiți (HF, HCl(fig. 1.15*a*).

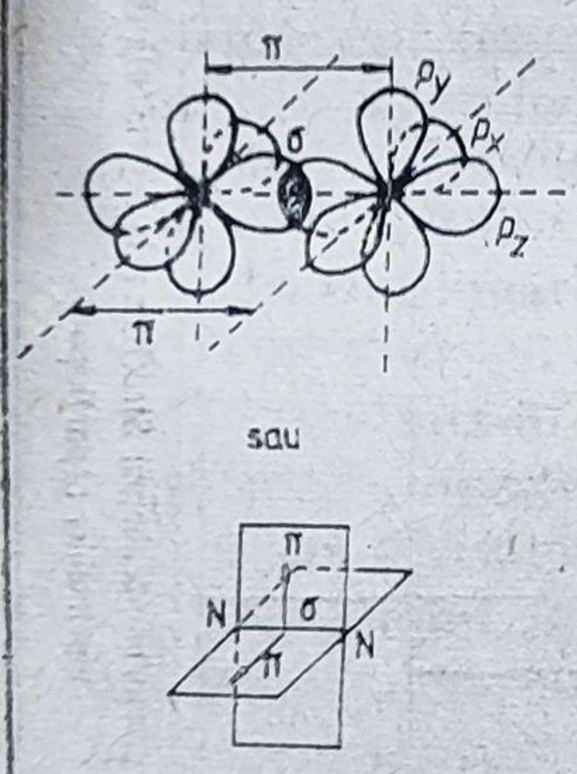
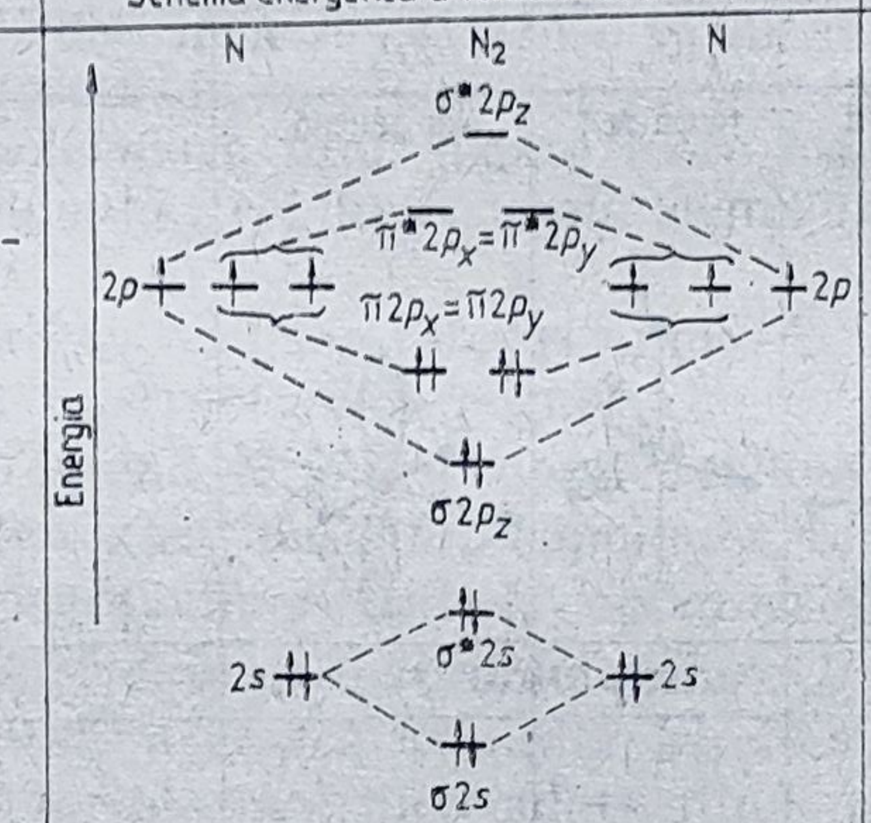
B. *Molecule poliatomice* (polinucleare), formate din mai mulți atomi, și care pot fi:

B_1 — Molecule cu legături localizate bicentrice cu legături σ hibride de tip AB_x, cu structuri sau pseudostructuri conform tipului de hibridizare (conform figurii 1.15 *b*).
Molecule cu legături localizate bicentrice σ și π (C_2H_4, C_2H_2, ...).

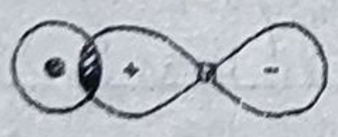
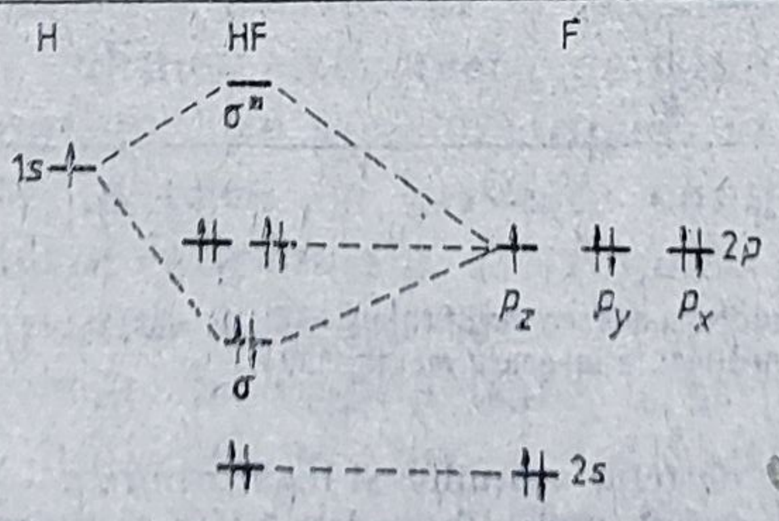
B_2 — Molecule poliatomice cu legături π delocalizate (C_6H_6).

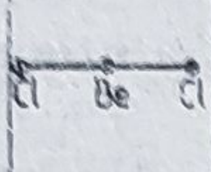
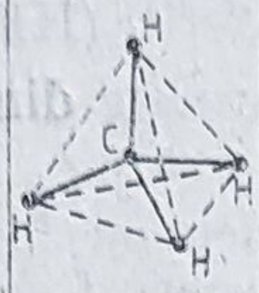
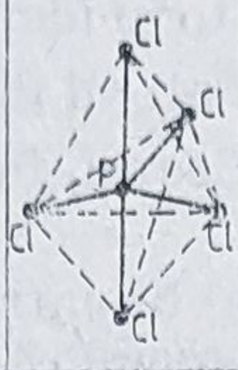
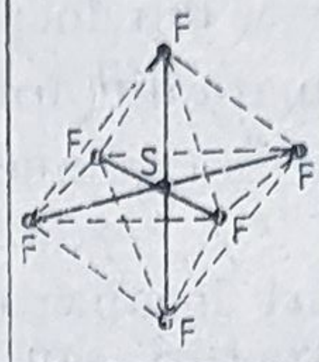
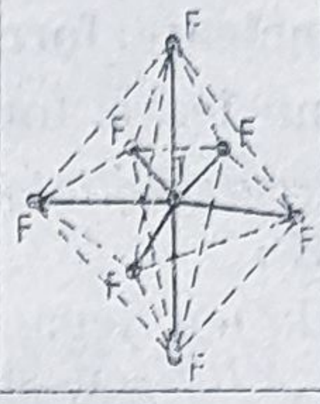
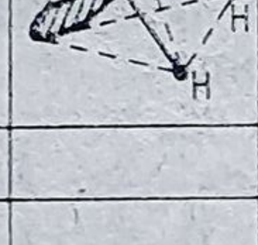
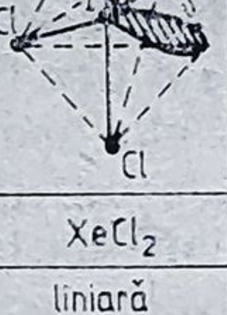
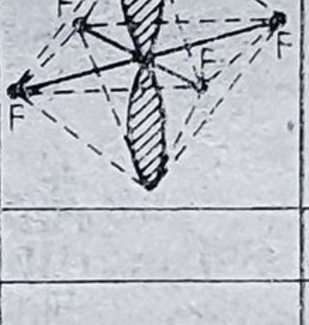
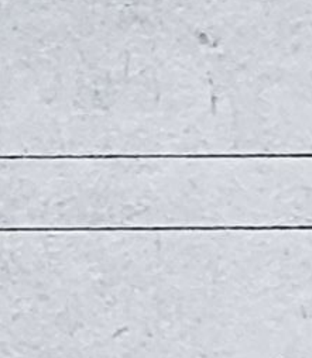
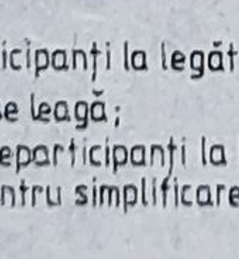
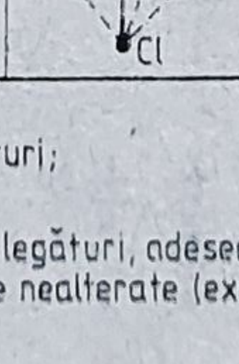
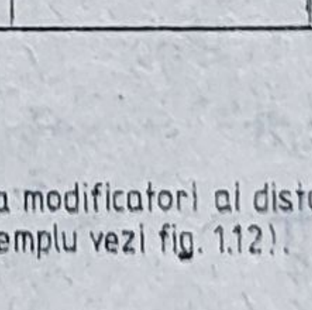
B_3 — Molecule deficiente în electroni, având stratul de valență incomplet, deci având orbitali disponibili ce tind să se stabilizeze prin:

a_1 **homonucleare**: formula moleculară N_2, formula structurală N≡N

Suprapunerea O.A. (M.L.V.)	Schema energetică a formării O.M. din O.A.	Configurația electronică a moleculei (O.M.)
		$N(K2s^22p^3)+N(K2s^22p^3)\longrightarrow$ $N_2[K,K,(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x=\pi 2p_y)^4]$ Ordinul de legătură = 4 − 1 = 3

a_2 **heteronucleare**: formula moleculară HF, formula structurală H—F

Suprapunerea O.A. (M.L.V.)	Schema energetică a formării O.M. din O.A.	Configurația electronică a moleculei (O.M.)
		$H(1s^1)+F(1s^22s^22p^5)\longrightarrow$ $HF[K,(2s)^2(\sigma 1s2p_z)^2(2p_y)^2(2p_x)^2]$ OM.N.M. OM.L.B.σ 2 OM.N.M.

Hibridizarea	sp	sp^2	sp^3	$sp^3 d$	$sp^3 d^2$	$sp^3 d^3$	Nr. perechi electroni neparticipanți la atomul central	
Exemplu	$BeCl_2$	BCl_3	CH_4	PCl_5	SF_6	IF_7		
Structura (forma spațială)	liniară, $\measuredangle$ leg. = 180° 	triunghiulară-plană, $\measuredangle$ = 120°	tetraedrică, $\measuredangle$ = 109°28' 	bipiramidă trigonală cu $\measuredangle$ ecuatoriale de 120° și 2 poziții polare 	octaedrică, $\measuredangle$ = 90° 	bipiramidă pentagonală cu $\measuredangle$ ecuatoriale = 72° 	0	Structura conform hibridizării
Exemplu		$SnCl_2$ (gaz)	NH_3	$TeCl_4$	IF_5	XeF_6		
Structura (forma spațială)		unghiulară $\measuredangle$ < 120°	piramidă triunghiulară $\measuredangle$ < 109°28' 	tetraedru neregulat 	piramidă pătratică 	piramidă pentagonală 	1	
Exemplu			H_2O	ICl_3	XeF_4			
Structura (forma spațială)			unghiulară $\measuredangle$ < 109°28' 	formă de T 	plan pătrată 		2	
Exemplu				$XeCl_2$				
Structura (forma spațială)				liniară			3	Pseudostructura

Structura conform hibridizării. Structura este determinată de numărul și poziția electronilor neparticipanți.

Obs.: Liniile pline sînt axele O.A.h participanți la legături;
Punctele sînt nucleele atomilor ce se leagă;
Lobii haşuraţi aparţin O.A. ocupaţi neparticipanţi la legături, adesea modificatori ai distanţelor şi unghiurilor în poliedrele figurate pentru simplificare nealterate (exemplu vezi fig. 1.12).

Fig. 1. 15. — Tipuri de molecule funcție de felul atomilor și legăturilor: a — molecule biatomice a_1 — homonucleare a_2 — heteronucleare; b — molecule de tip AB_x (A_xB) cu legături localizate bicentrice σ hibride.

1) legături coordinative σ bicentrice, cu molecule sau ioni donori, schimbînd hibridizarea astfel $\underset{hsp^2}{BH_3} \xrightarrow{H^-} \underset{hsp^3}{[BH_4]^-}$ sau $\underset{hsp}{BeCl_2} \xrightarrow{2Cl^-} \underset{hsp^3}{[BeCl_4]^{2-}}$.

2) Legături coordinative tricentrice bielectronice, cînd moleculele fără proprietăţi donoare (electroni neparticipanţi) se dimerizează după schimbarea hibridizării; $\underset{hsp^2}{2BH_3} \longrightarrow \underset{hsp^3}{B_2H_6}$.

3) legături coordinative π policentrice, cînd peste o legătură σ se suprapune o legătură coordinativă ce devine π, cazul moleculei BF_3 care nu dimerizează, dar se stabilizează deoarece în cadrul moleculei atomii de F cu octetul format, funcţionează ca donori printr-o pereche de electroni neparticipanţi.

B_4. Molecule şi ioni cu legături π (*pd*) notate π_a, cu participarea orbitalilor *d* (unele fiind coordinative π_a, ex, SiF_4).

1.3.4. POLIMERI

La polimeri moleculele sînt compuse dintr-un mare număr de atomi, aceştia putînd avea o *structură liniară*, o *structură ramificată* sau o *structură tridimensională*. Pentru polimerii liniari şi cei ramificaţi conceptul de moleculă este valabil, aplicîndu-se unor particule de dimensiuni mari (macromoleculele) dar încă de dimensiuni măsurabile. La polimerii tridimensionali noţiunea de moleculă îşi pierde conţinutul deoarece toate lanţurile macromoleculare fiind legate între ele niciunul nu mai are o existenţă independentă; cel mult unele segmente din lanţ îşi păstrează o mişcare proprie.

În continuare se vor face referiri numai la polimerii liniari întrucît cei ramificaţi au o structură neregulată.

Dacă într-o catenă se găsesc două sau mai multe tipuri de unităţi structurale, acestea alcătuiesc un copolimer binar, ternar, etc. Principial se pot distinge copolimeri statici, copolimeri grefaţi şi bloc copolimeri.

În lungul unei catene macromoleculare legăturile chimice, relativ puternice, determină aşezarea atomilor la circa $1 \div 1{,}5$ Å unul de celălalt, între lanţuri forţele intermoleculare fiind mult mai slabe distanţele sînt de ordinul $3 \div 5$Å.

Modul în care se efectuează configuraţia atomilor asimetrici constituie tacticitatea lanţului macromolecular. Dacă toţi atomii asimetrici au aceeaşi configuraţie, polimerul se numeşte *izotactic*. În mod similar se poate defini un polimer *sindiotactic* ca fiind acel polimer în care atomii asimetrici au o configuraţie spaţială opusă şi alternantă. Dacă nu există nici o regularitate în ceea ce priveşte configuraţia atomilor asimetrici se spune că polimerul este *atactic*. De regulă, polimerii obţinuţi printr-un proces de polimerizare radicală sînt lipsiţi de tacticitate. Tacticitatea este deci un criteriu de regularitate a structurii, specifică compuşilor macromoleculari, noţiune ce nu se întîlneşte la moleculele mici. Tacticitatea polimerilor explică unele din proprietăţile acestora, în special proprietatea de a cristaliza.

Pornind de la criteriul compoziției catenei principale, care implică existența unor legături puternice, polimerii pot fi împărțiți în polimeri anorganici (care nu conțin carbon), organici (care conțin carbon) și element-organici (care pe lîngă carbon conțin și elemente ca B. Si, Ge, P, metale...)

Polimerii se clasifică în :

A. *Polimeri ciclici*, cu grad mic de polimerizare, care după natura scheletului sînt :

A_1 — *monociclici* — homociclici (S_8)
— heterociclici — propriu-ziși (S_7NH_4)
— alternanți [$(NaPO_3)_3$, $(ClPN)_3$]

A_2 — *policiclici* — cicluri înlănțuite (legate prin punți și catene)
— cicluri spiranice (legate printr-un atom comun)
— cicluri condensate (legate prin cel puțin doi atomi comuni) :
— homocicluri condensate
— homocicluri alternante

B. *Polimeri macromoleculari*, cu grad mare de polimerizare, care se clasifică în :

B_1 — după compoziția chimică — homocaternari (carbocatenari, silicocatenari)
— heterocatenari (siloxanici, titanoxanici etc.)

B_2 — după structură — liniari (formați din lanțuri cu catene principale)
— reticulari (plani) } cu schelet
— tridimensionali (spațiali) } fundamental.

Ciclizarea se poate realiza : prin ruperea legăturilor multiple (duble sau triple); prin legături coordinative alternînd cu legături covalente σ (polimer donor-acceptor), cînd un atom are o pereche de electroni neparticipanți și altul orbitali vacanți ; prin legături coordinative σ tricentrice deficiente electronic ; prin legături de hidrogen (cicluri slabe).

Legăturile coordinative se pot suprapune peste legăturile covalente σ rezultînd legături duble.

La ciclurile anorganice există posibilitatea realizării de cicluri aromatice cu duble legături conjugate, fiecare atom contribuind cu două legături σ și una π, legătura dublă putind fi mixtă (covalentă + coordinativă) uneori aparent simplă.

Posibilitatea realizării unui ciclu și structura sa sînt determinate în primul rînd, de factorul *steric*, adică de dimensiunile atomilor, de structura electronilor și orientarea covalențelor elementului mai electropozitiv, orientare determinată de natura orbitalilor care stabilesc legătura (*p*, *d*, hibrizi, unghiul putînd fi influențat și de impedimente sterice).

Stereochimic se constată că la baza compușilor ciclici stau grupe tetraedrice (sp^3, n.c.=4), grupe plane triunghiulare sau grupe octaedrice (sp^3d^2, n.c.=6).

O caracteristică a polimerilor ciclici este aceea că pot trece în polimeri macromoleculari, tendință pronunțată manifestînd polimerii hete-

rociclici alternanți și cei policiclici ; polimerii policiclici cu cicluri condensate pot avea atît molecule mici cît și macromolecule. În polimerizarea ciclurilor nu apar alte tipuri de legături ci o redistribuire a lor.

La polimerii macromoleculari anorganici, în catenă și schelet sînt legături covalente iar între catene și structurile scheletice acționează forțe van der Waals.

La polimerii macromoleculari organici primează structura carbocatenară liniară, datorată proprietăților carbonului de a forma homocatene, iar la cei anorganici primează structura tridimensională heterocatenară.

Concatenarea atomilor este determinată de factorii energetici : energia de legătură și electronegativitatea.

1.3.5. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

1.3.5.1. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE MOLECULELOR

În orice moleculă există un număr de sarcini pozitive localizate în nucleele atomilor și un număr egal de sarcini negative ale electronilor, putîndu-se admite existența a două centre : cel corespunzător sarcinilor pozitive și cel corespunzător celor negative. Moleculele în care cele două centre coincid se numesc nepolare, iar cele în care centrele respective nu coincid se numesc polare, constituind dipoli electrici (care sînt sisteme de două sarcini electrice egale dar de semn contrar, plasate la o anumită distanță între ele). Polaritatea moleculei este caracterizată prin lungimea dipolului, l, (distanța dintre polii dipolului, adică distanța dintre centrele sarcinilor pozitive și negative ale moleculei) și momentul dipolului electric

$$\boldsymbol{p} = q\boldsymbol{l}, \tag{1.78}$$

care este o mărime vectorială unde $q = ne$ reprezintă sarcina electrică a moleculei dată de produsul dintre numărul electronilor, n și sarcina lor, e, iar $\boldsymbol{l}$ are direcția de la centrul sarcinilor „+” spre cel al sarcinilor „−”. Unitatea de măsură a momentului electric dipolar este debyeul, D.

Momentul electric dipolar al moleculelor biatomice coincide cu cel al legăturii, moleculele covalente biatomice homonucleare fiind nepolare iar cele heteronucleare fiind polare cu $p = 0{,}1 - 0{,}6$ D. La moleculele poliatomice, heteronucleare momentul electric dipolar total este dat de suma vectorială a momentelor tuturor legăturilor covalente din moleculă, polaritatea moleculei depinzînd de polaritatea legăturilor și simetria lor : în moleculele simetrice momentele legăturilor se compensează, p fiind egal cu zero, iar în cele nesimetrice $p \neq 0$.

În molecule mai complicate $p_{calculat} \neq p_{experimental}$, datorită polarizației și polarizabilității.

Procesul de polarizație a moleculei are loc sub acțiunea unui cîmp electric, E_0, cînd în moleculă se produce o modificare a distribuției sar-

cinilor electrice. Dacă molecula este nepolară ea capătă, sub acțiunea cîmpului E_0, un moment electric dipolar indus, p_i, de valoare

$$p_i = \alpha E_0 , \tag{1.79}$$

unde α reprezintă polarizabilitatea (deformabilitatea) moleculei și este legată de structura acesteia.

Dacă molecula este polară suferă, sub acțiunea cîmpului E_0, o polarizație de orientare P_0, datorată orientării dipolilor permanenți sub acțiunea cîmpului și o polarizație indusă (de deplasare) $P_d = P_e + P_a$, rezultată din însumarea lui P_e, — care reprezintă polarizația de deplasare electronică ce apare în urma deplasării și deformării norului electronic în raport cu nucleul — și a lui P_a, care reprezintă polarizația de deplasare atomică, determinată de deplasarea resturilor pozitive ale atomilor (nucleele) moleculei.

Polarizația unei molecule-gram de substanță se numește polarizație molară, P_m, putînd fi polarizație molară de deplasare (indusă) și polarizație molară de orientare.

1.3.5.2. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Există o strînsă legătură între constituția moleculei și proprietățile magnetice, acestea constituind prin spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară și spectroscopia de rezonanță magnetică electronică mijloace de investigație structurală a moleculei.

Orice sarcină electrică în mișcare, în cadrul moleculei, generînd un cîmp magnetic, rezultă că electronii și nucleele, ce intră în componența unei molecule, vor genera două feluri de fenomene (proprietăți) magnetice : electronice și nucleare, din care predominant este magnetismul electronic, cel nuclear fiind cu 3 ordine de mărime mai mic. Între gradul de magnetizare (intensitatea de magnetizare sau magnetizație), $\boldsymbol{M}$ și cîmpul magnetizant $\boldsymbol{H}$, există o relație de proporționalitate, de forma

$$\boldsymbol{M} = \chi \boldsymbol{H}, \tag{1.80}$$

unde factorul de proporționalitate χ este numit susceptibilitate magnetică. Aceasta caracterizează din punct de vedere al magnetizării substanțele, deci și moleculele, împărțindu-le în două categorii mari : diamagnetice, la care cîmpul magnetic este de sens contrar momentului magnetic indus, ceea ce conferă susceptibilității diamagnetice (χ_d) o valoare negativă și paramagnetice, la care momentele magnetice elementare se orientează pe direcția cîmpului magnetic, condiție în care susceptibilitatea paramagnetică (χ_p) este pozitivă.

Diamagnetismul este o proprietate generală a tuturor moleculelor, fiind legată de prezența electronilor cuplați cu spini antiparaleli, a căror mișcare orbitală sub acțiunea unui cîmp magnetic efectuează o mișcare de precesie Larmor, cînd generează un cîmp magnetic indus de sens contrar cîmpului inductor. Posedă diamagnetism și moleculele paramagnetice, întrucît toți atomii conțin și orbitali complet ocupați cu cîte 2 electroni

cuplaţi, însă acesta este mascat de magnetismul datorat electronilor necuplaţi care are o valoare mai mare. Susceptibilitatea diamagnetică (χ_d) este o caracteristică aditivă, avînd o valoare negativă și foarte mică $\simeq -10^{-6}$. Prezintă numai proprietăţi diamagnetice moleculele metaloizilor (cu excepţia O_2 și S_2) precum și unele din metale. La grupele sistemului periodic susceptibilitatea diamagnetică crește cu Z, adică cu mărimea atomului.

Paramagnetismul este provocat de existenţa în atomi, ioni și molecule a unor electroni necuplaţi ce posedă un moment magnetic permanent, rezultat din compunerea momentelor magnetice orbital și de spin (vezi paragrafele 1.1.2.3, 1.1.2.4 și 1.1.2.5). Spre deosebire de moleculele diamagnetice la care susceptibilitatea este independentă de temperatură, la cele paramagnetice ea variază cu temperatura și anume scade cînd temperatura crește.

Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă, dar, de asemenea, de valoare mică $\simeq 10^{-5} \div 10^{-7}$.

Prezintă proprietăţi paramagnetice moleculele substanţelor care conţin elemente tranziţionale, cu orbitali d, sau lantanide, cu orbitali f, ocupaţi cu cîte un singur electron și moleculele cu număr impar de electroni.

1.3.6. ELEMENTE DE SIMETRIE MOLECULARĂ

1.3.6.1. NOŢIUNI GENERALE

În paragraful 1.3.2. s-a arătat că toate configuraţiile de echilibru ale moleculelor prezintă o anumită simetrie, astfel : axa oricărei molecule liniare este o axă de simetria C_∞, de ordin infinit ; toate moleculele plane au un plan de simetrie σ, planul moleculei ; molecula neplană NH_3 are o axă de simetrie, C_3, de ordinul trei, molecula CH_4 are patru axe de simetrie de ordinul trei (care trec prin cele patru legături C—H) etc., iar existenţa acestei simetrii determină proprietăţile de simetrie ale stărilor moleculei (de exemplu, clasificarea după tipurile de simetrie degenerate și nedegenerate ale nivelelor de vibraţie și electronice la molecule este în întregime determinată de configuraţia de echilibru).

Simetria moleculei, prin care se înţelege simetria ei de configuraţie în starea fundamentală, se caracterizează prin apartenenţa ei la un anumit grup de simetrie și în urma operaţiilor de simetrie ale grupului punctual considerat — rotaţii și oglindiri — configuraţia de echilibru a moleculei trebuie să se transforme în ea însăși. Prezintă interes proprietatea de simetrie compusă a moleculelor, rezultată din faptul că numeroase molecule prezintă în același timp mai multe axe de simetrie și plane de simetrie în anumite combinaţii.

Luînd în considerare toate elementele de simetrie și anume : axele de simetrie, planele de simetrie și centrul de simetrie, rezultă un ansamblu de operaţii de simetrie corespunzătoare acestor elemente de simetrie, care luate într-o anumită combinaţie formează grupul punctual căruia îi aparţine molecula considerată. Toate grupurile punctuale de simetrie formează trei grupuri : grupuri cu simetrie joasă, grupuri cu simetrie medie și grupuri de simetrie înaltă.

1.3.6.2. GRUPURI PUNCTUALE DE SIMETRIE JOASĂ

Grupurile punctuale de simetrie joasă care nu conţin operaţii de rotaţie în jurul axelor de ordin $n \geqslant 3$, cuprind toate moleculele cu axe de simetrie de ordin cel mult 2. Elementele de simetrie posibile sînt axele de simetrie de ordinul 2, planele de simetrie şi centrul de simetrie, iar toate operaţiile de simetrie corespunzătoare şi anume : rotaţiile C_2 în jurul axelor de ordin 2, oglindirile σ în planele de simetrie şi inversia i, dau cu ocazia repetării lor operaţia identică C_1.

Pentru un singur element de simetrie se obţin grupurile de ordin 2, formate din două operaţii : grupul C_2, al rotaţiilor cu 180° în jurul axei de simetrie de ordinul 2 ; grupul C_s, al oglindirilor în planul de simetrie şi grupul C_i (operaţia identică).

Dacă în cazul prezentat se mai adaugă un element de simetrie se obţin grupuri de ordinul patru, formate din trei operaţii de simetrie şi

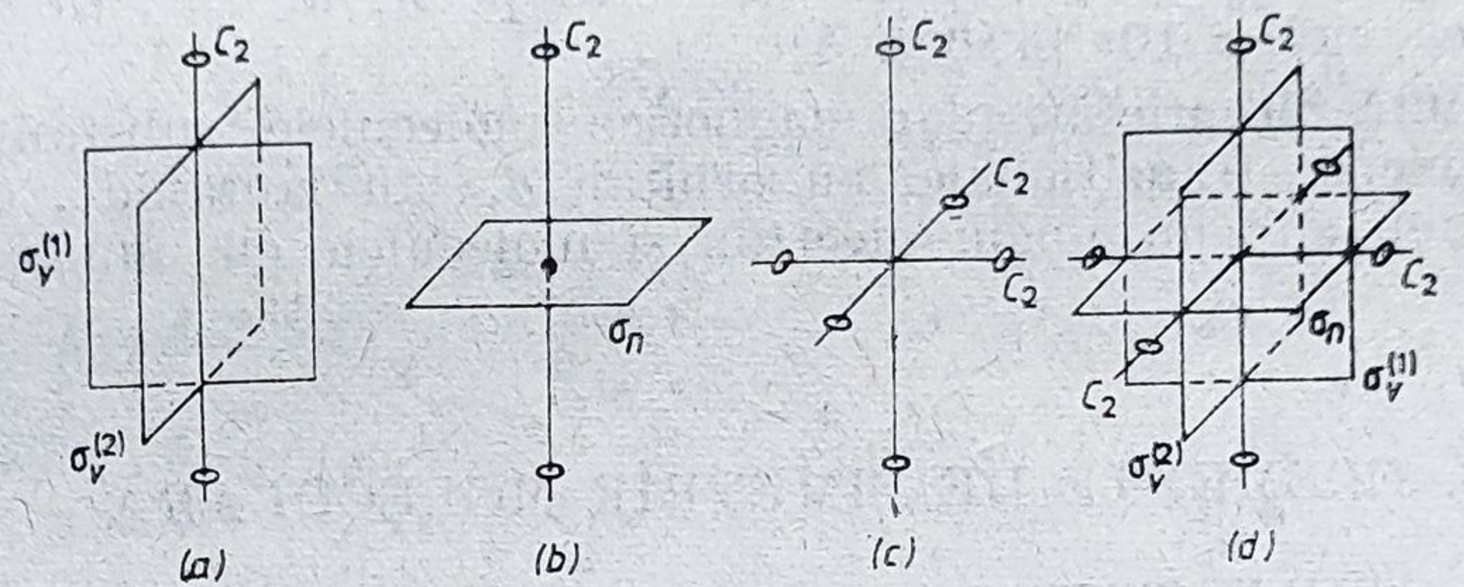


Fig. 1.16. — Grupuri punctuale de simetrie joasă.

operaţia identică. Astfel : adăugînd la C_2 planul σ_v care trece prin axă, datorită apariţiei unui al doilea plan perpendicular pe primul (fig. 1.16 *a*) se obţine grupul C_{2v} ; dacă la C_2 se adaugă planul σ_h perpendicular pe axă (fig. 1.16 *b*), apare centrul de simetrie i şi se obţine grupul C_{2h} ; în cazul cînd la C_2 se adaugă o axă de ordinul 2, perpendiculară pe ea, se obţine un ansamblu de 3 axe de ordinul 2 perpendiculare între ele (fig. 1.16 *c*), formînd grupul D_2.

Dacă la această combinaţie de două elemente de simetrie independente se mai adaugă încă un element de simetrie, se obţine un ansamblu format din trei axe de ordinul doi perpendiculare între ele, trei plane perpendiculare între ele şi care trec prin axe şi centrul de simetrie (fig. 1.16 *d*), căruia îi corespunde un grup de ordinul 8, notat cu D_{2h}. În acest caz, dacă se ia în considerare şi grupul de simetrie C_1, format din operaţia identică şi care corespunde lipsei de simetrie, se obţin opt grupuri simple de simetrie şi anume :

C_1	$\underbrace{C_2, C_s, C_i}$	$\underbrace{C_{2v}, C_{2h}, D_2}$	D_{2h}
de ordinul 1	de ordinul 2	de ordinul 4	de ordinul 8

1.3.6.3. GRUPURI PUNCTUALE DE SIMETRIE MEDIE

Elementul de simetrie care stă la baza grupurilor de simetrie medie, din rîndul cărora fac parte moleculele cu axă de simetrie preferenţială C_n de ordin $n \geqslant 3$, este însăşi această axă de simetrie.

Axei de simetrie C_n îi corespund n operaţii de simetrie, care în lipsa altor elemente de simetrie constituie grupul ciclic C_n, de ordinul n, care este un grup abelian, prezentînd particularitatea că operaţiile de simetrie se întîlnesc două cîte două. Pe lîngă aceste axe de simetrie de rotaţie sînt însă posibile şi axele de simetrie de oglindire-rotaţie, S_n, pentru care operaţia de bază este rotaţia cu un unghi $2\pi/n$ însoţită concomitent de o oglindire σ_h, într-un plan perpendicular pe axă. În cazul lui n par se formează grupul S_n de ordinul n, ce este, de asemenea, abelian.

Obişnuit, moleculele nu se încadrează în aceste grupuri, ci în grupele mai complexe rezultate prin combinarea axelor de simetrie C_n şi S_n cu alte elemente de simetrie, centre de simetrie şi axe de simetrie de ordinul 2, obţinîndu-se grupuri noi. Astfel, dacă la axa C_n se adaugă planul σ_v, care trece prin axă, pe lîngă cele n plane σ_v, mai apar $n-1$ plane care formează între ele unghiurile $2n/2\pi = n/\pi$. Rezultă astfel grupul C_{nv}, care este de ordinul $2n$, fiind format din n operaţii de simetrie şi n oglindiri în planele $\sigma^{(1)}$ $\sigma^{(2)}$, ..., $\sigma^{(n)}$. Dacă însă se adaugă la C_n încă o axă perpendiculară de ordinul doi, C_2, mai apar $n-1$ axe cărora le corespunde grupul D_n, de ordinul $2n$, ce este format din n operaţii de simetrie şi n rotaţii în jurul axelor $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, . . ., $C_2^{(n)}$, ce este de asemenea un grup abelian. Adăugînd la C_n un plan perpendicular σ_h, devin posibile şi n operaţii $\sigma_h C_n^h$ — rotaţii însoţite de oglindiri —, care formează un nou grup C_{nh}, de ordinul 2, ce este abelian.

Pentru n pari, mai există un grup de ordinul 2, care se obţine prin adăugarea la axa de oglindire-rotaţie S_n a unui plan σ_v sau a unei axe perpendiculare C_2, cînd se formează grupul S_{nv}, ce este neabelian şi care conţine, pe lîngă celelalte operaţii de simetrie $n/2$ oglindiri în plane σ_v şi $n/2$ rotaţii cu 180° în jurul axelor C_2.

Pentru o anumită valoare a lui n, simetrie maximă prezintă grupul de ordinul $4n$ ce se obţine din grupul D_n, de ordinul 2, în condiţiile în care i se adaugă, la axa de simetrie C_n şi la axele perpendiculare C_2, planul σ_h, perpendicular pe axa preferenţială C_n. Apar, astfel, n plane de simetrie σ_v, care trec prin axa C_v, cărora le corespund n oglindiri şi devin posibile n operaţii de rotaţii însoţite de oglindiri.

Grupul format se notează cu D_{nh} şi are forma cea mai generală. Pentru un n dat rezultă astfel grupurile

n par $\underbrace{C_n,\quad S_n}_{\text{de ordinul } n}$ $\underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh},\ S_{nv}}_{\text{de ordinul } 2n}$ D_{nh} de ordinul $4n$

adică un total de şapte grupuri pentru $n = 4, 6, 8, \ldots$

n impar C_n $\underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh}}_{\text{de ordinul } 2n}$ D_{nh} de ordinul $4n$

de ordinul n

adică un total de 5 grupuri pentru $n = 3, 5, 7, \ldots$

Cazurile limită (ce se obţin pentru $n \to \infty$) sînt grupuri de ordin infinit, corespunzătoare axei preferenţiale de ordin infinit, care admite o rotaţie de orice unghi în jurul ei. Se obţin, astfel, grupurile : C_∞, dat de ansamblul oricăror rotaţii în jurul axei de ordin infinit ; $C_{\infty v}$, format din C_∞ la care se adaugă oglindirile într-un număr infinit de plane care trec prin axă ; $C_{\infty h}$, format din C_∞ la care se adaugă oglindirile într-un plan perpendicular pe axă ; D_∞, compus din C_∞ la care se adaugă rotaţiile C_2

Axei de simetrie C_n îi corespund n operaţii de simetrie, care în lipsa altor elemente de simetrie constituie grupul ciclic C_n, de ordinul n, care este un grup abelian, prezentînd particularitatea că operaţiile de simetrie se întîlnesc două cîte două. Pe lîngă aceste axe de simetrie de rotaţie sînt însă posibile şi axele de simetrie de oglindire-rotaţie, S_n, pentru care operaţia de bază este rotaţia cu un unghi $2\pi/n$ însoţită concomitent de o oglindire σ_h, într-un plan perpendicular pe axă. În cazul lui n par se formează grupul S_n de ordinul n, ce este, de asemenea, abelian.

Obişnuit, moleculele nu se încadrează în aceste grupuri, ci în grupele mai complexe rezultate prin combinarea axelor de simetrie C_n şi S_n cu alte elemente de simetrie, centre de simetrie şi axe de simetrie de ordinul 2, obţinîndu-se grupuri noi. Astfel, dacă la axa C_n se adaugă planul σ_v, care trece prin axă, pe lîngă cele n plane σ_v, mai apar $n-1$ plane care formează între ele unghiurile $2n/2\pi = n/\pi$. Rezultă astfel grupul C_{nv}, care este de ordinul $2n$, fiind format din n operaţii de simetrie şi n oglindiri în planele $\sigma^{(1)}$ $\sigma^{(2)}$, ..., $\sigma^{(n)}$. Dacă însă se adaugă la C_n încă o axă perpendiculară de ordinul doi, C_2, mai apar $n-1$ axe cărora le corespunde grupul D_n, de ordinul $2n$, ce este format din n operaţii de simetrie şi n rotaţii în jurul axelor $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, . . ., $C_2^{(n)}$, ce este de asemenea un grup abelian. Adăugînd la C_n un plan perpendicular σ_h, devin posibile şi n operaţii $\sigma_h C_n^h$ — rotaţii însoţite de oglindiri —, care formează un nou grup C_{nh}, de ordinul 2, ce este abelian.

Pentru n pari, mai există un grup de ordinul 2, care se obţine prin adăugarea la axa de oglindire-rotaţie S_n a unui plan σ_v sau a unei axe perpendiculare C_2, cînd se formează grupul S_{nv}, ce este neabelian şi care conţine, pe lîngă celelalte operaţii de simetrie $n/2$ oglindiri în plane σ_v şi $n/2$ rotaţii cu 180° în jurul axelor C_2.

Pentru o anumită valoare a lui n, simetrie maximă prezintă grupul de ordinul $4n$ ce se obţine din grupul D_n, de ordinul 2, în condiţiile în care i se adaugă, la axa de simetrie C_n şi la axele perpendiculare C_2, planul σ_h, perpendicular pe axa preferenţială C_n. Apar, astfel, n plane de simetrie σ_v, care trec prin axa C_v, cărora le corespund n oglindiri şi devin posibile n operaţii de rotaţii însoţite de oglindiri.

Grupul format se notează cu D_{nh} şi are forma cea mai generală. Pentru un n dat rezultă astfel grupurile

n par	$\underbrace{C_n,\ S_n}$	$\underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh},\ S_{nv}}$	D_{nh}
	de ordinul n	de ordinul $2n$	de ordinul $4n$

adică un total de şapte grupuri pentru $n = 4, 6, 8, \ldots$

n impar	C_n	$\underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh}}$	D_{nh}
	de ordinul n	de ordinul $2n$	de ordinul $4n$

adică un total de 5 grupuri pentru $n = 3, 5, 7, \ldots$

Cazurile limită (ce se obţin pentru $n \to \infty$) sînt grupuri de ordin infinit, corespunzătoare axei preferenţiale de ordin infinit, care admite o rotaţie de orice unghi în jurul ei. Se obţin, astfel, grupurile: C_∞, dat de ansamblul oricăror rotaţii în jurul axei de ordin infinit; $C_{\infty v}$, format din C_∞ la care se adaugă oglindirile într-un număr infinit de plane care trec prin axă; $C_{\infty h}$, format din C_∞ la care se adaugă oglindirile într-un plan perpendicular pe axă; D_∞, compus din C_∞ la care se adaugă rotaţiile C_2

în jurul unui număr infinit de axe C_2 perpendiculare pe axă și $D_{\infty h}$, format din C_∞ la care se adaugă oglindirile σ_v, rotațiile C_2 și oglindirile σ_h.

Dintre grupurile menționate conțin inversiunea e, grupurile C_{nh} și D_{nh}, pentru n par, deci și ∞ și grupurile S_n și S_{nv} pentru n 6, 10, 14, ...

1.3.6.4. GRUPURI PUNCTUALE DE SIMETRIE ÎNALTĂ

Din această categorie fac parte moleculele cu cîteva axe de simetrie de ordinul $n \geqslant 3$ și corespund simetriei a două grupe de poliedre regulate, tetraedrul (fig. 1.17 *a*) și octaedrul (fig. 1.17. *b*), ambele avînd axe de simetrie de ordinul doi, trei și patru, fiind înscrise într-un cub, figurile 1.17

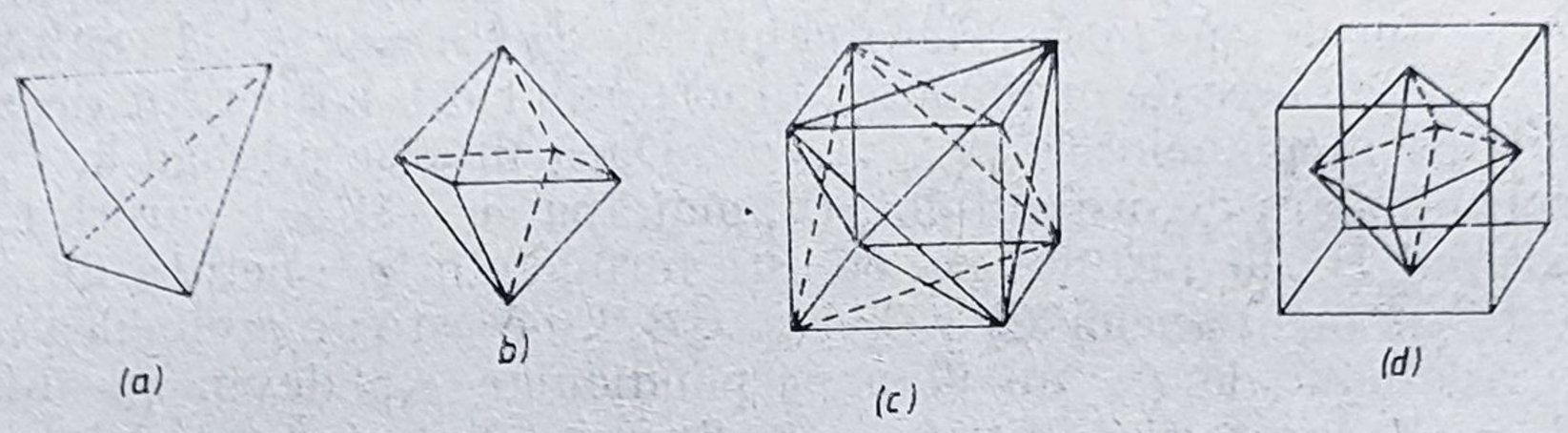


Fig. 1.17. — Poliedre regulate: *a* — tetraedrul; *b* — octaedrul; *c* și *d* — înscrise în cub

c și *d*. Deoarece simetria octaedrului coincide cu simetria cubului, iar simetria teraedrului, mai joasă ca a octaedrului, se obține tot din simetria cubului, grupurile tetraedrice și octaedrice se vor trata pe baza simetriei cubului (grupuri cubice).

Cubul prezintă trei axe echivalente de simetrie de ordinul 4, C_4, care trec prin centrele fețelor, patru axe echivalente de simetrie, de ordinul 3, C_3, care trec prin vîrfurile opuse și șase axe echivalente de simetrie de ordinul 2, C_2, care trec pe la jumătatea muchiilor opuse. Grupul format din ansamblul celor 24 de rotații în jurul axelor menționate se notează grup O, avînd ordinul 24. Dar pe lîngă axe de simetrie cubul mai are trei plane de simetrie echivalente perpendiculare pe axele C_4, șase plane de simetrie care trec prin muchiile opuse și un centru de simetrie. Aceasta impune ca la operațiile de rotație să se adauge atît operațiile de oglindire cît și cele de rotație însoțite de oglindire, care duc la formarea grupului O_h, ce corespunde simetriei totale a cubului și care are ordinul 48.

Grupurile octaedrice posibile sînt reprezentate de grupurile O și O_h.

În cazul tetraedrului cele patru axe C_3 de ordinul 3, care trec prin vîrfurile opuse ale cubului se păstrează, iar trei axe C_4, de ordinul 4, se transformă în axe C_2, de ordinul doi. Ansamblul rotațiilor, în jurul acestor axe generează grupul T, avînd ordinul 12. Dacă la rotațiile ce formează grupul T se adaugă oglindirile în trei plane perpendiculare pe C_2, devin posibile inversiunea și rotațiile însoțite de oglindiri în jurul axelor C_3, obținîndu-se grupul T_h, căruia îi corespund 24 de operații, deci ordinul 24. Dacă la grupul T se adaugă șase oglindiri în plane care trec prin muchiile opuse ale cubului se obține grupul T_d format, de asemenea, din 24 operații. Pe lîngă rotații și oglindiri acest grup conține și șase rotații echivalente

Tabelul 1.8

Clasificarea grupurilor punctuale

Felul grupurilor	Axele de simetrie	Grupurile punctuale							Observații
Grupuri cu simetrie joasă	Ordinul $n \leqslant 2$	C_1 (1)		$C_{1v}=C_s$ (2)					Grupuri cristaline
		C_2 (2)	$S_2=C_i$ (2)	C_{2v} (4)	D_2 (4)		C_{2h} (4)	D_{2h} (8)	
Grupuri cu simetrie medie	O singură axă de ordinul $n \geqslant 3$	C_3 (3)		C_{3v} (6)	D_3 (6)		C_{3h} (6)	D_{3h} (12)	,,
		C_4 (4)	S_4 (4)	C_{4v} (8)	D_4 (8)	$S_{4v}=D_{2d}$ (8)	C_{4h} (8)	D_{4h} (16)	,,
		C_5 (5)		C_{5v} (10)	D_5 (10)		C_{5h} (10)	D_{5h} (20)	,,
		C_6 (6)	S_6 (6)	C_{6v} (12)	D_6 (12)	$S_{6v}=D_{3d}$ (12)	C_{6h} (12)	D_{6h} (24)	,,
		. . .		. . .	. . .			. . .	
		$[C_\infty]$*		$C_{\infty v}$	$[D_\infty]$		$[C_{\infty h}]$	$D_{\infty h}$	
Grupuri cu simetrie înaltă	Cîteva axe de ordinul $n \geqslant 3$				T (12) O (24)	T_d (24)		T_h (24) O_h (48)	,,
	Număr infinit de axe				$[\pi_\infty]$			$[\pi_{\infty h}]$	

* Grupurile luate în paranteze pătrate nu se pot realiza în cazul moleculelor

însoţite de oglindiri, în jurul a trei axe C_2, care devin axe de rotaţie-oglindire S_4, de ordinul 4. Tetraedrul prezintă o astfel de simetrie încît el se transformă identic atît în urma rotaţiilor şi oglindirilor cît şi în urma aplicării operaţiei de rotaţie însoţită de oglindiri (fig. 1.17. *b*, tetraedrul se transformă identic în urma rotaţiei în jurul axei verticale cu 90°, poziţia rotită fiind cea punctată).

Deşi în cazul simetriei octaedrice şi tetraedrice există 5 grupuri cu simetrie cubică : O, O_h, T, T_h, T_d, pentru molecule cele mai importante sînt grupele O_h şi T_h.

Pentru obţinerea unei imagini de ansamblu, în tabelul 1.8 se prezintă o clasificare a tuturor grupurilor punctuale care cuprinde şi grupurile punctuale cu simetrie maximă π_∞ şi $\pi_{\infty h}$ care corespund simetriei sferice. Primele trei coloane ale tabelului corespund grupurilor C_n, S_n şi C_{nv}, iar în coloana a patra care conţine numai rotaţii sînt incluse şi grupurile T, O şi π_∞. Urmează apoi grupurile pentru care există plane care împart pe jumătate unghiurile dintre axele de ordin doi, iar ultimele două coloane corespund grupurilor C_{nd} şi D_{nh}. În tabelul 1.8 la observaţii sînt indicate şi grupurile posibile pentru cristale, numărul lor total fiind de 32.

Grupurile de simetrie minimă şi grupurile C_n, S_n, şi C_{nh} pentru $n \geqslant 3$ sînt abeliene, — pentru cele cu simetrie inferioară obţinîndu-se numai tipuri de simetrie nedegenerate, iar pentru grupurile C_n, S_n, şi C_{nh} pentru $n \geqslant 3$ sînt posibile tipuri de simetrie dublu degenerate —, toate celelalte grupuri sînt neabeliene şi pentru moleculele care corespund acestora sînt posibile tipuri de simetrie degenerate.

Cristalele, după simetria lor, aparţin aceloraşi grupuri punctuale ca şi moleculele, cu deosebirea că, în cazul cristalelor, pe lîngă simetriile corespunzătoare rotaţiei şi oglindirii, există şi o simetrie de translaţie datorită căreia în urma translaţiilor cu distanţe egale cu multipli ai constantei reţelei cristalul se transformă identic. La luarea în considerare a simetriei de translaţie se limitează, pentru cristale, numărul grupurilor punctuale, devenind posibile numai acelea care nu conţin axe de simetrie de ordinul $n = 5$ şi $n \geqslant 7$, adică cele care conţin axe de simetrie de ordinul $n = 2, 3, 4,$ şi 6, care reprezintă un total de 32 grupuri punctuale simetrice (32 clase cristaline).

1.4. COMBINAŢII COMPLEXE ŞI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMPLECŞI

1.4.1. TEORIA LUI WERNER ŞI GENERALITĂŢI

Combinaţiile complexe sînt acelea a căror structură contrazice teoria clasică a valenţei, după care atomii pot realiza numai atîtea legături cît este valenţa lor.

Prima teorie unitară a formării combinaţiilor complexe a fost dată de Alfred Werner (1893), numindu-se teoria coordinaţiei a lui Werner, care introduce noţiunea de valenţă principală în sensul noţiunii clasice de valenţă, noţiunea de valenţă secundară sau auxiliară datorită căreia

se formează complecșii și noțiunea de coordinație. De exemplu, formarea $K_2[PtCl_6]$ din $2KCl + PtCl_4$ se datorește faptului că Pt are pe lîngă cele 4 valențe principale satisfăcute în $PtCl_4$ și două valențe secundare (reziduale) prin care mai adiționează 2 ioni Cl^-.

Werner numește această aranjare, ca urmare a atracției exercitate de generatorul de complex asupra liganzilor, *coordinație*, iar numărul atomilor cu care este legat generatorul de complex prin valențe principale și secundare de liganzi, *număr de coordinație* sau *de coordinare* (*n.c*); generatorul și liganzii alcătuiesc sfera interioară sau de coordinație, ce se scrie în paranteze pătrate iar restul, sfera exterioară.

Generatorul de complex este în general un ion pozitiv sau atom cu sarcină formală pozitivă și mai rar atom neutru. Tendința maximă o au tranziționalele.

Numărul sau cifra de coordinație depinde de dimensiunile, valența și configurația electronică a generatorului, de natura liganzilor, de ionii din sfera exterioară, de condițiile de formare.

Liganzii (molecule, ioni negativi sau radicali) pot ocupa un loc coordinativ, fiind *monodentați* (monocoordinați), două locuri (*bidentați*) sau mai multe (*polidentați*); unii liganzi pot coordina prin aceeași grupă doi generatori de complex, formînd *complecși polinucleari*, iar liganzii polidentați închid cicluri formînd *complecși chelați*.

Termenul de *n.c.* se folosește în prezent în sens mai larg desemnînd numărul de atomi din imediata vecinătate a unui atom într-o rețea și chiar într-o moleculă.

1.4.2. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMPLECȘI

Teoria lui Werner nu dădea nici o indicație asupra naturii valențelor secundare.

A. *Teoria electronică* a valenței interpretează legătura chimică în complecși pe baza legăturii ionice și covalente, creindu-se modelul ionic (legătura între generator și liganzi fiind o forță electrostatică de tip ion-ion sau ion-dipol, complecși ionici fiind unii halogeno și mulți acvocomplecși) și modelul covalent, la determinarea legăturii folosindu-se criteriul magnetic.

Teoria electronică a covalenței a lui Lewis, a fost extinsă la complecși de Sidgwick (1923) care consideră că ligandul este un donor iar generatorul un acceptor de electroni, formîndu-se o legătură coordinativă (σ), mai stabili fiind complecșii la care numărul total de electroni (număr atomic efectiv) al generatorului în complex este egal cu Z al gazului rar următor în sistemul periodic. Această teorie nefiind în măsură să explice integral natura legăturii chimice în complecși, a fost completată în cadrul mecanicii cuantice cu teoria legăturii de valență (T.L.V.), teoria cîmpului cristalin (T.C.C.), teoria cîmpului liganzilor (T.C.L.) și teoria orbitalilor moleculari (T.O.M.), fiecare explicînd mai bine unele proprietăți ale complecșilor.

B. *Teoria legăturii de valență* (T.L.V.), considerînd tranziționalele, admite că perechile de electroni donate de liganzi intră în orbitalii neocupați ai generatorului (atomul sau ionul central), care pentru aceasta trebuie să aibă un număr de orbitali liberi, egal cu numărul perechilor de electroni

aduși de liganzi. Premiza pentru formarea legăturilor o constituie hibridizarea O.A. ai generatorului de complex s, p și $(n-1)\,d$ vacanți sau deveniți vacanți pentru hibridizare; prin aceasta se formează un număr anumit de orbitali energetic echivalenți (*n.c.*) distribuiți în mod uniform în jurul generatorului, orientați conform hibridizării. Prin suprapunerea cu orbitalii potriviți ai liganzilor, ocupați complet cu electroni, ia naștere complexul. Liganzii se plasează în jurul generatorului după vîrfurile unor poliedre de coordinație, corespunzător hibridizării. Electronii rămași pe nivelele interioare $(n-1)d$ ai generatorului și numărul O.A. vacanți (sau deveniți vacanți) determină numărul de coordinație *n.c.* și deci geometria complexului.

Sursa de informare asupra geometriei și naturii legăturilor din complex, în cadrul aceluiași poliedru de coordinație, îl constituie proprietățile magnetice, ca rezultat al stărilor de împerechere și desperechere al electronilor. Conform teoriei L.V. în complecșii ionici (paramagnetici), pentru a explica geometria acestora se admite hibridizarea orbitalilor sp^3d^2 (exteriori), interpretare ce evită reprezentarea pur ionică a unor complecși ionici (fără restrîngerea electronilor din $(n-1)\,d$).

Pe baza acestei teorii se explică formarea de:

— complecși cu n.c. = 6, tip d^2sp^3 sau sp^3d^2 cu structură octaedrică;

— complecși cu n.c. = 4, dsp^2, cu structură plan pătratică sau tip sp^3, cu structură tetraedrică;

— complecși cu n.c. = 2, tip sp, cu structură liniară;

— carbonili metalici, cu generatorul atom neutru și liganzi : $C\overleftarrow{=}O$:

C. *Teoria cîmpului cristalin* (T.C.C.), dezvoltată de Bethe și van Vleck (1929—1932), concepe legătura metal-ligand pur electrostatică, neglijînd legătura covalentă, considerînd generatorul pozitiv iar liganzii anioni sau dipoli cu polul negativ îndreptat spre ionul metalic. Cîmpul electrostatic creat de liganzi, denumit cîmp cristalin, acționează asupra generatorului ca o perturbație provocînd o modificare a nivelelor energetice și o scindare a nivelelor degenerate cu suprimarea degenerării. Liganzii exercită o acțiune de respingere asupra electronilor $d(f)$ din generator mărindu-le energia, deci îi destabilizează; dacă cîmpul este sferic creșterea de energie este aceeași pentru toți orbitalii, aceștia rămînînd degenerați; în cîmp de altă simetrie degenerarea se suprimă, respingerea fiind cu atît mai mare cu cît electronii sînt mai aproape de liganzi. Astfel, sub influența cîmpului electrostatic cu simetrie octaedrică (fig. 18 a), nivelul d (de 5 ori degenerat) se scindează:

— într-un triplet degenerat d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} de energie mai mică (deci ma stabil) dar egală la cei trei orbitali din triplet;

— într-un dublet dublu degenerat d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ de energie mai mare ca tripletul, dar egală la ambii orbitali din dublet.

În figura 1.18 *a* se reprezintă energia O.A. d în ionul liber, în cîmp cu simetrie sferică și în cîmp octaedric; Δ poate fi determinat din spectrul electronic de absorbție al complexului. Valoarea scindării Δ în cazul aceleeași simetrii este dependentă de: natura (configurația) ionului central, (pe verticală, în grupă, la configurații analoge, crește cu valoarea lui n); natura liganzilor, care se împart în liganzi generatori de cîmp electrostatic slab și intens (pentru același ion central Δ crește în seria numită „seria spectrochimică" astfel: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < Py \simeq NH_3 < en < NO_2^- < CN^- \simeq CO$ (imagine aproximativă).

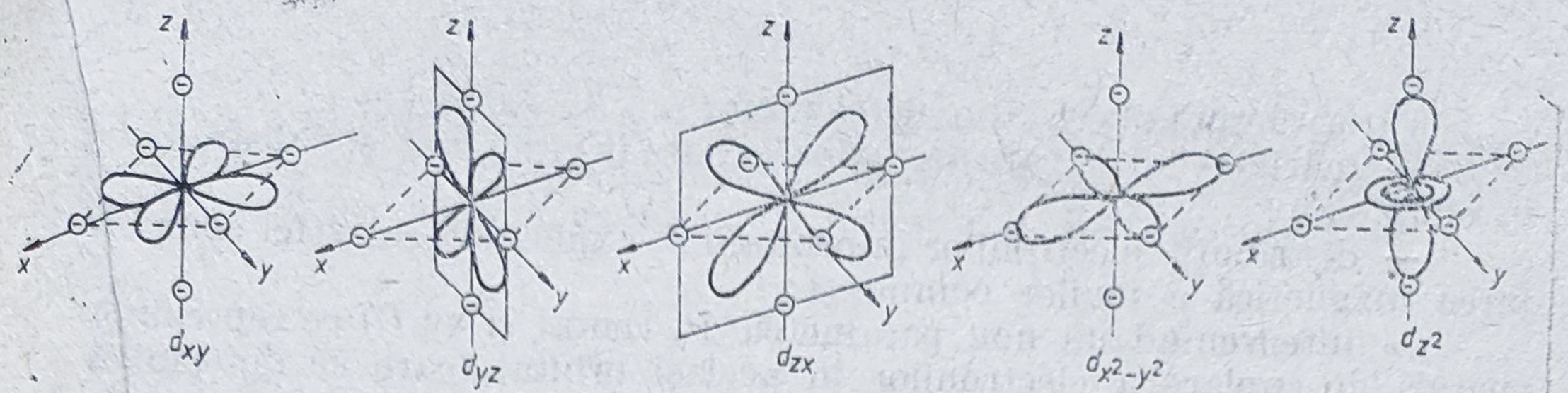


Fig. 1.18. — Combinații complexe: *a* — teoria cîmpului cristalin: a_1 — orbitalii *d* în cîmp octaedric de liganzi, a_2 — energia orbitalilor *d*: în ionul liber, în cîmp de simetrie sferică, în cîmp octaedric, a_3 — complecși ai Fe (II) în cîmp de liganzi slab (spin înalt) și tare (spin jos); *b* — legăturile în complecșii cu legături retrodonoare (ex. $[Fe(CN)_6]^{4-}$) explicate: b_1 — prin M.L.V., b_2 — prin M.O.M.

Tăria cîmpului cristalin determină :

— mărimea lui Δ, care are valoare mare în cîmp tare și valoare mică în cîmp slab ;

— distribuția electronilor în orbitalii d, explicîndu-se astfel comportarea magnetică a ionilor complecși ;

— intervenind un nou parametru P, (notat și cu C) ce reprezintă energia de cuplare a electronilor în același orbital (care se determină din spectrele atomice), ale cărei valori, față de cele ale energiei de scindare Δ, dependente de tăria cîmpului, determină modificarea configurației energetice a ionului și anume : $\Delta < P$, cîmp slab, electronii nu se cuplează, rezultînd complecși de spin mare, cu electronii în aceeași stare ca în ionul necomplexat ; $\Delta > P$, cîmp tare, electronii se restrîng cuplîndu-se pe triplet, rezultînd complecși de spin mic ; cînd $\Delta \simeq P$, există un echilibru deplasabil între ambele forme. Unele configurații electronice pot forma ambele tipuri de complex (ex. în cîmp octaedric configurațiile d^{4-7} sînt dependente de tăria cîmpului conform figurii 1.18 *a*).

D. *Teoria cîmpului de ligand și a orbitalilor moleculari.* Rezultatele experimentale evidențiind că în complecși, chiar și la cei considerați ionici, legăturile M-ligand au un caracter mai mult sau mai puțin covalent, interacția nefiind pur electrostatică, a apărut necesitatea unei noi teorii și anume, *teoria cîmpului de ligand* (T.C.L.), care plecînd de la ideile introduse de T.C.C., luînd în considerare simetria moleculei, ține seama și de formarea legăturilor covalente σ și π între generator și liganzi, la tratarea cărora folosește metoda O.M. Formarea O.M. din orbitalii liganzilor și ai generatorului de complex ca și în cazul moleculelor simple, este posibilă în condițiile permise de proprietățile de simetrie și cînd lobii au același semn, ei putînd fi localizați sau delocalizați. Problema constă în stabilirea orbitalilor ce se contopesc și măsura contopirii lor (starea ionică și cea covalentă pură fiind extremele). Astfel, la un complex octaedric, orbitalii s, d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ participă la legături σ, orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} la legături π, iar orbitalii p la legături σ și π. La Formarea O.M., n orbitali ai generatorului (se ține seama de simetria complexului și hibridizarea nu se impune ca necesară) se combină cu n orbitali ai liganzilor (care conțin electroni neparticipanți), pentru a forma $2n$ O.M. din care 1/2 sînt O.M.L. (care aparțin mai mult liganzilor) și 1/2 sînt O.M.A. (și aparțin mai mult generatorului), fapt ce echivalează cu o polaritate a legăturilor ; O.M. se ocupă în ordinea energetică, conform regulii lui Hund, construindu-se diagrama de O.M.

E. *Complecși cu legături retrodonoare.* Stabilitatea unor complecși este explicată prin existența *legăturilor retrodonoare* sau de donare inversă pe lîngă legătura de donare directă, deci prin existența a două procese donor-acceptor simultane : *directă*, de la ligandul donor la generatorul acceptor, — legătură coordinativă σ — și *retrodativă* sau de donare inversă, de la generatorul donor la ligandul acceptor — legătură coordinativă π—. Acești complecși conțin ca liganzi CN^-, CO, arsinele, fosfinele ș.a. Figura 1.18*b* reprezintă aceste legături în $[Fe(CN)_6]^{4-}$ explicate prin M.L.V. și M.O.M.

Complecși π. Aceștia au ca liganzi, fie molecule nesaturate (olefine), fie molecule și ioni (sau radicali) aromatici, făcînd parte din compușii metal-organici. În procesul de donare directă, ligandul este donor de electroni π, participînd cu un O.M.L. π ocupat, iar generatorul acceptor participînd printr-un O.A. liber, legătura fiind σ ; în procesul de retrodonare, metalul (generatorul) este donor printr-un O.A. ocupat, iar ligandul

acceptor printr-un O.M.A. π^*, legătura fiind π. Ligandul poate contribui cu $2 \div 8$ electroni, iar generatorul își alege, în general, liganzii pentru a-și completa Z la valoarea gazului rar, următor în sistemul periodic.

1.5. COMBINAȚIILE METAL-ORGANICE

Combinațiile metal-organice stau la granița dintre combinațiile organice și anorganice, avînd o importanță crescîndă.

Aceste combinații conțin cel puțin o legătură directă între carbon și un element mai puțin electronegativ decît carbonul.

Se pot clasifica după mai multe criterii :

A. funcție de compoziție, în mono și polimetalice.

B. funcție de natura legăturilor chimice $M-C$ (clasificare corelată cu poziția lui M în sistemul periodic) în *compuși ionici și compuși covalenți* ;

1. *Compușii ionici* au separare netă de sarcini $M^{n+}(R^-)_n$ fiind : (a) de substituție, cu sarcină localizată la 1 atom de C, exemplu $Na^+C_2H_5^-$, sau delocalizată pe un număr mai mare de atomi de C, exemplu $Na^+C_5H_5^-$; ei aparțin metalelor grupei 1 pr. (excepție Li), grupei 2 pr. (mai ales Ca, Sr, Ba), fiind ionici și ciclopentodienilii de In I, Tl I, Mn II și probabil de Sc, Y, La ; (b) de adiție, la care un electron de la M este cedat unei hidrocarburi aromatice ce-l acceptă într-un O.M.A. π^*, exemplu $Na^+C_{10}H_8^-$.

2. *Compușii covalenți* se pot împărți în mai multe categorii :

a) *Compuși covalenți cu legături* σ *bicentrice bielectronice* (polare) realizate de toate elementele exceptînd cele puternic electropozitive, dar caracteristice netranziționalelor, cu formula generală MR_n numiți total substituiți (existînd și polimeri cu legături $M-M$, liniari și ciclici) ; pot da derivați funcționali $MR_{n-m}X_m$ (X = halogen, OH, SR, NR_2, H), exemplu CH_3BeCl, deosebit de importanți fiind organosilanii SiR_4 și derivații lor organoclorsilanii $SiR_{4-n}Cl_n$ de la care derivă poliorganosiloxanii (denumiți în tehnică siliconi). Compușii MR_n și derivații lor funcționali pot funcționa ca acceptori prin legături coordinative, M, avînd orbitali np sau nd, vacanți, mărind n.c. și schimbînd hibridizarea, formînd :

— produși de adiție (aducți) cu molecule donoare, exemplu $R_nM \cdot mD$, cum este $(CH_3)_2Be \cdot 2NR_3$, prin legături coordinative σ bicentrice bielectronice ;

— produși ionici (ioni complecși) cu ioni negativi, prin legături coordinative σ bicentrice bielectronice ($[MR_{n+1,2}]^{-1,2}$ sau $[MR_{n-m}X_{m+1,2}]^{-1,2}$, cum este $Li^+[Cd(C_6H_5)_3]^-$

— polimeri, fie prin polimerizarea coordinativă σ a derivaților funcționali (ciclizare prin coordinare cînd substituentul are proprietăți donoare) ca de exemplu $[(CH_3)_2AlCl]_2$, fie prin legături coordinative σ tricentrice bielectronice deficiente electronic (o pereche de electroni leagă 3 atomi) exemplu $[Al(CH_3)_3]_2$.

b) *Compușii covalenți cu legături coordinative cu două componente*, caracteristici tranzițională din grupele V — VIII fiind :

— complecși cu legături retrodonoare cu liganzi CO și CN^- (carbonilii și complecșii cianici) ;

— complecși π cu liganzi molecule de hidrocarburi nesaturate, radicali sau molecule și ioni aromatici.

La formarea combinațiilor metal-organice tranziționalele au tendința de a atinge numărul atomic efectiv al gazului rar prin ocuparea nivelelor $(n-1)d$, ns și np care se realizează prin acceptare de electroni de la liganzi organici donori de electroni (2—8e). Ele formează compuși cu covalențe normale stabili numai cînd sînt micști cu M angajat simultan în legături cu liganzi donori — acceptori care au efect stabilizator asupra legături $M-C$, formula lor generală fiind Lig_xMR_n, ca de exemplu $(\pi - C_5H_5)_2\ TiR_2$.

1.6. SUBSTANȚA ȘI STRUCTURA DE STARE

1.6.1. STĂRI DE AGREGARE. GENERALITĂȚI

Substanțele reprezintă formele de existență ale elementelor și combinațiilor lor, fiind alcătuite din atomi, ioni și molecule și existînd obișnuit, în trei stări de agregare: gazoasă, lichidă și solidă.

Din punct de vedere fenomenologic, se urmăresc proprietățile accesibile măsurătorilor directe pentru a stabili relațiile de dependență între proprietăți, fără a ține seamă de structură.

Din punct de vedere statistic, se ține seama că proprietățile substanțelor decurg din structura internă a acestora, ce depind de mișcarea și interacția elementelor structurale constituente, și care generează două forme de energie: cinetică, datorită agitației termice, determinată de temperatură și potențială datorită forțelor de interacție dintre ele. Starea de agregare depinde de raportul acestor două energii, considerate în valori medii.

În stările condensate, lichidă și solidă, proprietățile sînt determinate, în primul rînd, de forțele de coeziune (care provin din forțele de interacție dintre elementele structurale constituente și care sînt electrovalența, covalența, legătura metalică, forțele van der Waals și legătura de hidrogen), adică depind de natura substanței, pe cînd la gaze proprietățile sînt foarte puțin influențate de structura moleculelor și de aceea gazelor le sînt valabile legi generale indiferent de natura lor.

Fenomenele din natură constituind rezultatul a două tendințe antagoniste, una de împrăștiere dezordonată și alta de apropiere și ordonare, există două stări extreme a substanțelor: starea de ordine perfectă, care este cristalul ideal; starea de dezordine totală, care este starea de gaz ideal.

Funcție de manifestarea acestor două tendințe există o mulțime de stări intermediare.

1.6.2. GAZE, VAPORI ȘI AMESTECURI DE GAZE

Substanțele formate din atomi izolați (gazele inerte) sau din molecule mici (formate din puțini atomi, ca H_2, O_2, CH_4) se găsesc în condiții obișnuite în stare gazoasă, caracterizată prin lipsa forțelor de interacție dintre elementele constituente. La o anumită temperatură, denumită de vapo-

rizare și care depinde de natura substanței, toate substanțele lichide sau solide pot fi aduse în starea de gaz, fiind numite vapori.

Între energia cinetică a unui atom sau molecule și temperatură existînd relația

$$mv^2/2 = (3/2)\,kT, \tag{1.81}$$

rezultă că la temperatură constantă energia cinetică a moleculelor este constantă, independent de mărimea acestora, fapt ce se reflectă prin aceea că moleculele de mase diferite au viteze diferite, adică viteza variază invers proporțional cu masa. Ca o consecință a acestui fapt rezultă că legile gazelor sînt valabile pentru orice gaz sau amestec de gaze, independent de mărimea moleculelor sau natura chimică a gazului.

Gazele se caracterizează prin lipsa unui volum și formă proprii și prin izotropia proprietăților.

Starea de *gaz ideal* corespunde lipsei totale a forțelor de interacție dintre atomii sau moleculele constituente fiind valabilă între o limită inferioară a temperaturii, pînă la care forțele de tip van der Waals pot fi neglijate și o limită superioară, la care moleculele nu disociază încă în atomi.

Starea de *gaz real* prezintă abateri de la comportarea gazului ideal, ce sînt dependente de natura chimică a gazului și care cresc cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii.

Condensarea în faza lichidă fiind caracteristică fiecărei substanțe gazoase în vecinătatea temperaturii și presiunii de lichefiere, abaterile de la ecuația de stare sînt cu atît mai mari cu cît condițiile în care se află gazul sînt mai apropiate de cele ale lichefierii. Fiecare gaz are o temperatură și presiune critică la care tranziția din starea de gaz în cea de lichid se petrece fără a se recunoaște separat fazele respective.

Lipsa forțelor de interacție între atomii și moleculele constituente fac ca în cazul gazelor să nu existe nici un fel de ordine în distribuția lor, atît la mică cît și la mare distanță.

Amestecul de gaze, care nu reacționează chimic, are aceleași proprietăți ca și gazele ce-l constituie, supunîndu-se *legii lui Dalton* (legea presiunilor parțiale) conform căruia presiunea parțială a fiecărei componente a unui amestec de gaze este proporțională cu fracțiunea de volum ocupată de acea componentă, iar presiunea totală este dată de suma presiunilor parțiale.

1.6.3. STAREA LICHIDĂ

Lichidele au volum propriu dar n-au formă proprie (curg), luînd forma vasului în care sînt puse. Ele n-au tendința de expansiune a gazelor, ci ocupă întotdeauna un volum determinat. Existența unui volum propriu, densitatea mult mai mare decît a gazelor, caracterul lent al difuziei în lichide, vîscozitatea mai mare ca a gazelor, constituie dovezi că moleculele de lichid se află între ele la distanțe mai mici decît raza de acțiune moleculară, distanțe la care forțele intermoleculare de tip van der Waals nu mai pot fi neglijate.

Starea lichidă este cea mai greu de definit, deoarece condensarea o aduce în înrudire cu solidele, datorită interacției dintre molecule, dar și cu gazele, prin fluiditate și prin mișcarea statistic dezordonată a mole-

culelor. Există dovezi că mișcarea moleculelor la lichide nu este total dezordonată; experiențe de difracție a radiațiilor X au pus în evidență existența unei ordini locale în lichide, adică a unor zone, limitate, în care moleculele execută mișcări ordonate în jurul unor poziții de echilibru. Aceste zone, de ordinul cîtorva diametre moleculare, nu sînt stabile în timp apărînd și dispărînd în mod continuu.

Proprietățile lichidelor se schimbă cu condițiile externe, în special cu temperatura și foarte puțin cu presiunea. Există o temperatură, specifică fiecărui lichid, la care trecerea lichid-gaz se face în mod continuu, cele două faze coexistînd, ceea ce face ca deosebirea dintre lichid și gaz să fie foarte mică. În mod analog, în apropierea temperaturii de solidificare, adică la trecerea lichid-solid, deosebirile dintre aceste două faze devin minime. De aceea se consideră că starea lichidă ocupă un loc intermediar între stările gazoasă și solidă, avînd însă și numeroase proprietăți specifice.

Între starea caracteristică unui cristal solid și cea caracteristică unui lichid normal izotrop, există o fază intermediară, numită stare mezomorfă sau mezofază, ce este caracterizată printr-o ordonare parțială și la mare distanță a moleculelor. Pentru lichidele din această categorie, starea lichidă, starea mezomorfă și starea solidă sînt determinate prin temperaturi de transformare bine precizate. În starea mezomorfă ordonarea nefiind completă, există posibilitatea deplasării moleculelor unele față de altele, ceea ce le conferă proprietatea de curgere și denumirea de *cristale lichide*. Analizele de difracție prin radiații X dau informații precise asupra tipului de structură și al modului de ordonare la cristalele lichide.

În afară de aceste lichide normale, moleculare, ținînd seama de faptul că trecerile gaz-lichid-solid se pot face la toate substanțele alegînd p și T convenabil, a apărut și o altă clasă importantă de lichide și anume cea a topiturilor. Există atît topituri metalice, la care forțele de legătură sînt realizate prin electroni cvasiliberi, cît și topiturile combinațiilor ionice, cu legături ionice de tip electrostatic.

1.6.4. STAREA SOLIDĂ

Starea solidă se caracterizează macroscopic prin formă geometrică și volum invariant, realizîndu-se sub o anumită temperatură și peste o anumită presiune. Dacă condițiile de presiune și temperatură corespunzătoare stării solide sînt îndeplinite, structura internă a corpului se modifică pînă cînd energia liberă atinge o valoare minimă, ce corespunde stării de echilibru termodinamic. Starea de minim absolut a energiei libere caracterizează starea cristalină a solidului, iar stările de minim relativ ale energiei definesc stările amorfe.

1.6.4.1. STAREA CRISTALINĂ

a) CARACTERISTICI GENERALE

Starea cristalină ideală rezultă din repetarea regulată în spațiu a unor unități structurale identice, care pot fi: molecule, ioni mono și

poliatomici, atomi cu electroni delocalizaţi, sau legaţi covalent în structuri macro. Aceste unităţi structurale, pentru realizarea condiţiei de echilibru termodinamic, sînt obligate să se aşeze, respectînd o anumită simetrie, în nodurile unei reţele geometrice spaţiale, sub o formă regulată, numită *reţea cristalină*. Dacă fiecărui nod al reţelei cristaline i se ataşează o unitate structurală, numită *bază*, se obţine structura cristalină a solidului.

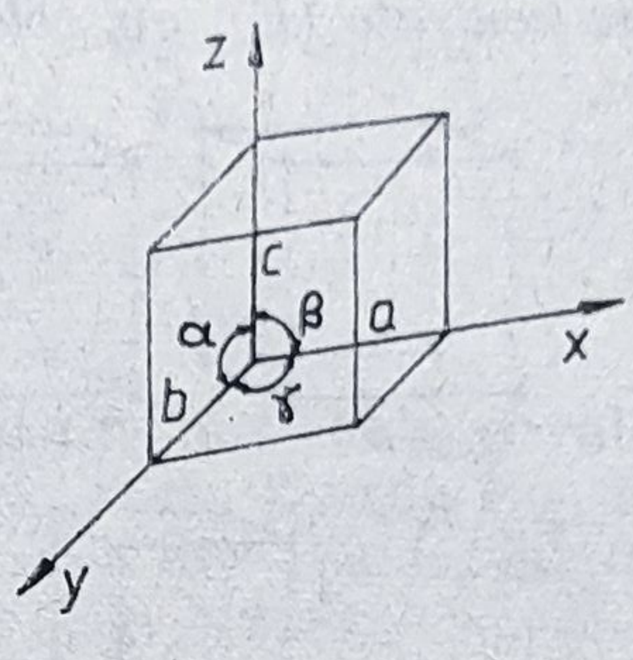


Fig. 1.19. — Celula elementară

Reţelele cristaline prezintă însă proprietăţi de simetrie în raport cu proprietăţile de translaţie, rotaţie, oglindire şi inversie (paragraful 1.3.6.). Datorită simetriei, aplicînd diferite operaţii de translaţie unui nod oarecare din reţea sînt generate toate nodurile reţelei cristaline considerate. Vectorii de translaţie, numiţi şi axe de simetrie, determină un element de volum din solid de formă paralelipipedică, numit *celulă elementară*, care reprezintă cel mai mic poliedru regulat ale cărui muchii au cele mai mici lungimi iar simetria este cea mai înaltă, coincizînd cu simetria cristalului. Întregul cristal poate fi obţinut pe calea repetării multiple, în trei direcţii diferite, ale aceleiaşi celule elementare. Celula elementară este reprezentată printr-un paralelipiped (fig. 1.19) care

Tabelul 1. 9

Sistemele cristaline şi mărimile caracteristice celulei elementare

Sistemul	Numărul de reţele din sistem	Simbolul reţelei	Restricţii asupra axelor şi unghiurilor celulei elementare
Cubic	3	P, I, F	$a=b=c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°$
Tetragonal	2	P, I	$a=b\neq c\quad \alpha=\beta=\gamma=90°$
Ortorombic (rombic)	4	P, C, I, F	$a\neq b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°$
Monoclinic	2	P, C	$a\neq b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
Triclinic	1	P	$a\neq b\neq c;\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$
Trigonal (romboedric)	1	P	$a=b=c;\ \alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
Hexagonal	1	P	$a=b\neq c;\ \alpha=\beta=90°\neq\gamma=120°$

Mărimile a, b, c, α, β, γ care definesc cele 7 sisteme cristalografice.

este determinat în mod unic prin laturile a, b, c şi unghiurile α, β, γ, numite şi constantele reţelei. Celula elementară care conţine cel mai mic număr de atomi, corespunzător compoziţiei chimice a substanţei cristaline, ce sînt plasaţi numai în vîrfurile poliedrului regulat care constituie celula se numeşte *celulă primitivă*. Prin adăugarea de atomi complimentari în centrul bazelor, în centrul volumului şi în centrul feţelor, pe lîngă celula primitivă (P), apar încă trei tipuri de celule convenţionale : celule elementare cu *feţe centrate* (F), cu *volum centrat* (I) şi cu *baze centrate* (C).

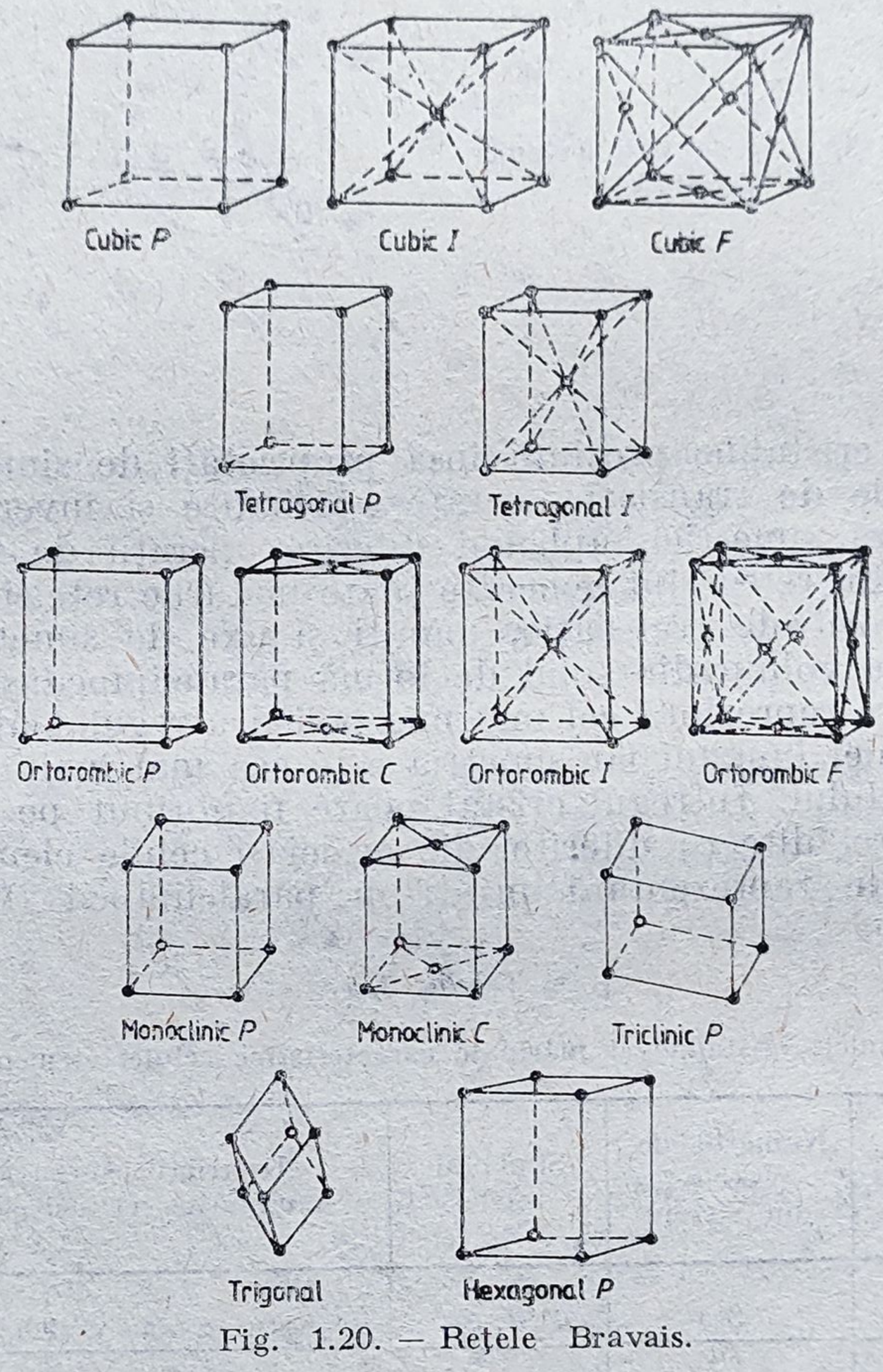


Fig. 1.20. — Reţele Bravais.

La cristale sînt posibile 32 de grupuri punctuale distincte şi 230 de grupuri spaţiale distincte, care sînt cuprinse în 7 sisteme cristaline diferite, numite *singonii*, ce conţin 14 tipuri de reţele distincte, numite *reţele Bravais* (tabelul 1.9. şi figura 1.20).

b) TIPURI DE REŢELE CRISTALINE

Strúctura cristalină depinde de natura legăturilor, permiţînd o clasificare a reţelelor cristaline în următoarele tipuri :

— *Reţeaua ionică* are în noduri ioni pozitivi şi negativi (de exemplu NaCl, KCl), cu legături ionice între ei. Legăturile sînt neorientate

și nesaturate, iar densitatea electronică, ρ_e, scade la zero între punctele nodale (fig. 1.21 *a*)

— *Rețeaua atomică* este formată din atomi identici (diamant, Si, Ge, α—Sn) sau diferiți (SiC, compușii *AIII BV* și *AII BVI*), toți cu hsp^3, cristalul atomic putînd fi considerat ca o macromoleculă uriașă, în care toți atomii sînt legați covalent. Legătura este orientată, iar densitatea electronică, ρ_e , nu scade nicăieri la zero (fig. 1.21 *b*).

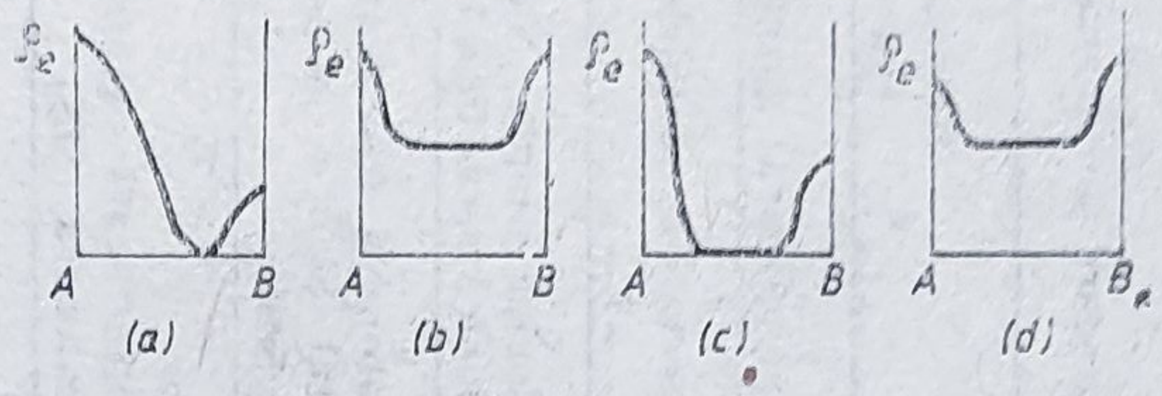


Fig. 1.21. — Densitatea electronică ρ_e între punctele nodale ale rețelei: *a* — rețeaua ionică; *b* — rețeaua atomică; *c* — rețeaua moleculară; *d* — rețeaua metalică.

— *Rețeaua moleculară* are în noduri molecule covalente, cum sînt majoritatea cristalelor organice, gazele rare, I_2, Cl_2, Br_2, P_4, As_4O_6, P_4O_6 etc. Forțele de legătură sînt de tipul van der Waals, iar densitatea electronică este nulă pe un interval larg (fig. 1.21*c*).

— *Rețeaua metalică* conține în noduri atomi și ioni, iar printre noduri evoluează electroni cvasiliberi, fapt ce face ca densitatea electronică să se mențină la o valoare diferită de zero (fig. 1.21 *d*). Legăturile metalice sînt neorientate, ceea ce duce la aranjamente compacte.

— *Rețelele cu legături de hidrogen* pot fi moleculare, cu legături covalente în moleculă, și ionice, coexistînd mai multe tipuri de legături (tabelul 1.10).

— *Rețelele stratificate* și *catenare* sînt formate din straturi compuse fie din ioni (CdI_2, bromuri, seleniuri etc.) cu legături ionice în strat, fie din atomi (grafitul) cu legături covalente în strat sau cu legături covalente în catenă (SiS_2), toate avînd însă între straturi sau între catene forțe van der Waals. Există rețele stratificate și cu legături de hidrogen între straturi [FeO (OH)].

Nu există o barieră între cristalele ionice și atomice (AgI), între cristalele atomice și cele moleculare (grafitul) și între cele ionice și cele moleculare (CdI_2).

Factorii determinanți ai tipului de rețea sînt : compoziția chimică (natura și numărul atomilor, ionilor, moleculelor), dimensiunile și forma, în cazul moleculelor și natura forțelor de rețea. În general, electrovalența, legătura metalică și forțele van der Waals, fiind neorientate, duc la structuri compacte (hexagonal compact și cubic compact), deoarece energia potențială minimă se realizează dacă distanța dintre elementele structurale este minimă, iar covalența și legătura de hidrogen, fiind orientate și saturate, determină structuri afînate.

c) ANIZOTROPIA CRISTALELOR ȘI INDICII MILLER

Alături de simetrie o altă caracteristică esențială a cristalelor este și anizotropia, care constă în dependența proprietăților fizice de direcție. Anizotropia, determinată de dispunerea ordonată a elementelor structurale constituiente ale cristalului, este caracteristică monocristalelor ; în cazul policristalelor aceasta se regăsește în cazul fiecărui cristalit separat ce intră în componența agregatului cristalin.

Tabelul 1. 10

Exemple de corelație între natura constituenților substanțelor, legăturile chimice, starea de agregare și rețeaua la solide

Constituenții substanței	Starea de agregare	Legăturile chimice	Rețeaua solidului (cu exemple)
Atomi (molecule monoatomice)	gazoasă	forțe van der Waals (neorientate)	moleculară: gazele rare
Atomi legați prin electroni intens delocalizați	solidă	metalică (neorientată)	metalică: metalele tipice
Atomi cu sarcini „+" și „−" (ioni monoatomici)	solidă	ionică (neorientată) ionică + forțe van der Waals	ionică simplă: $Na^+ Cl^-$, $Ca^{2+}O^{2-}$ ionică stratificată: CdI_2
Atomi legați: a) în molecule mari și foarte mari	solidă	σ_1 covalentă (orientată)	atomică (covalentă) afinată: diamantul, Si, Ge, α-Sn, AIIIBV, AIIBVI, SiC
		σ_2 covalentă în strat sau catenă + forțe van der Waals între straturi sau catene	stratificată: grafit, BN (hex.); catenară: SiS_2
b) în molecule mici	gazoasă sau lichidă și solide volatile	covalentă în molecule + — forțe van der Waals, sau — legături de hidrogen între molecule	moleculară: I_2, S_8, P_4 HF, H_2O
Ioni poliatomici (compuși și complecși)	solidă	— ionică între ionii „±", iar în ioni: — covalente — covalente + legături de hidrogen — legături de hidrogen între ionii de același fel	ionică: $K^+NO_3^-$ CO_3^{2-}, NO_3^- $[NiCl_4]^{2-}$ $[HF_2]^-$ $KHCO_3^-$
		ionică între ionii stratului + covalente în strat în ionii sau moleculele din strat + legături de hidrogen între straturi	ionică stratificată: $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, $FeO(OH)$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Datorită anizotropiei, la determinarea unui parametru fizic caracteristic cristalului, se impune obligatoriu indicarea planului din cristal în cadrul căruia a fost efectuată determinarea. Aceasta se face cu ajutorul indicilor Miller (hkl), în figura 1.22 fiind date cîteva plane cristalografice cu indicii Miller corespunzători. Orice plan paralel cu planul considerat are aceeași indici Miller și în acest caz indicii Miller (hkl) descriu

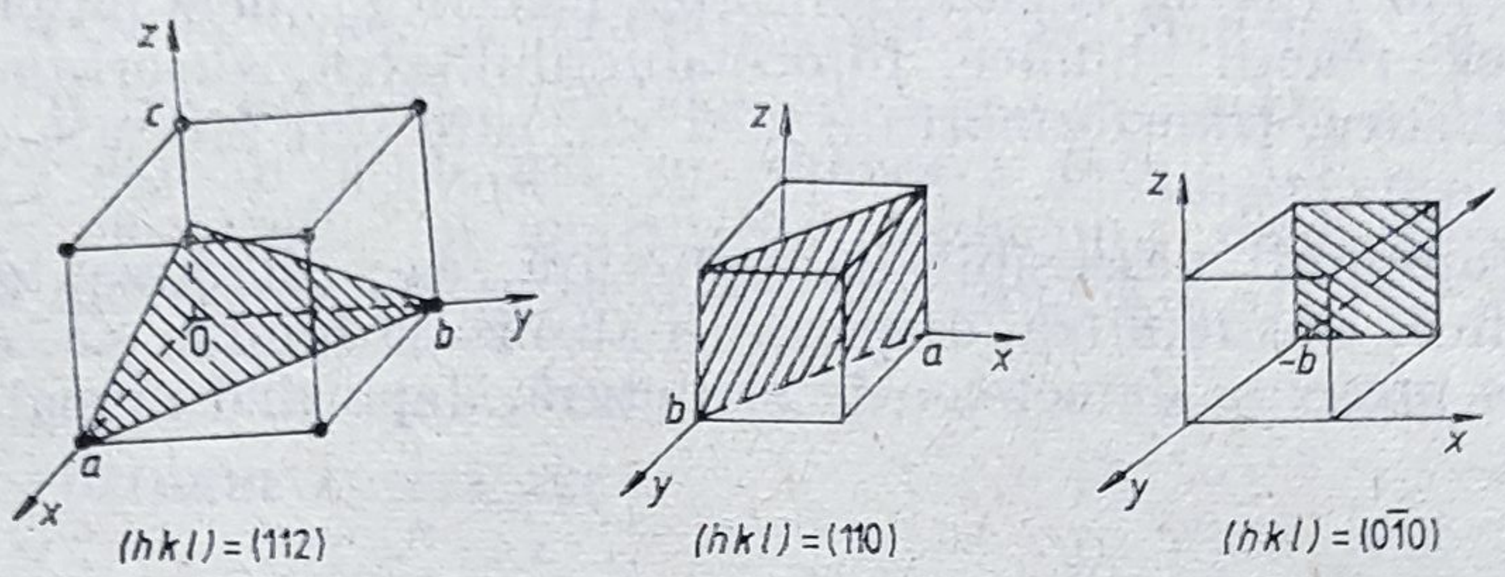


Fig. 1.22. — Plane cristalografice cu indicii Miller corespunzători.

o întreagă familie de plane cristalografice paralele între ele, familie care cuprinde toate nodurile rețelei. Din cunoașterea valorii indicilor Miller se poate determina fie distanța dintre planele cristalografice, d_{hkl}, cînd se cunoaște valoarea constantei rețelei cristaline, a, fie invers. Determinînd, prin procedee de difrație cu radiații X, distanțele interplanare, se poate identifica tipul de rețea și se poate calcula constanta rețelei, a.

d) DEFECTE DE STRUCTURĂ ALE REȚELEI CRISTALINE

Starea solidă cristalină, caracterizată printr-o riguroasă repetare periodică tridimensională a celulei elementare, reprezintă numai o posibilitate teoretică ideală, definind *cristalul ideal*. În natură această condiție nu este îndeplinită, cristalele prezentînd impurități, neregularități în procesul de creștere, defecțiuni mecanice ș.a. Totalitatea acestor factori, de natură fizică sau chimică care definesc *cristalul real*, deosebindu-l de cel ideal, poartă denumirea de imperfecțiuni sau defecte ale cristalului și sînt clasificate în :

A. *Defecte punctiforme* care cuprind : vibrația termică a rețelei (echivalentă cu un flux de fononi) ; electronii cvasiliberi, golurile și excitonii ; defectele de structură ale rețelei, ca : vacanțe și atomi interstițiali (defecte Frenkel) sau atomi fixați pe suprafața cristalului (defecte Schottky) ; centrele de culoare și impuritățile chimice (care pot fi substituționale sau interstițiale).

B. *Defecte extinse* cuprinzînd : defectele unidimensionale (ca : dislocațiile liniare și elicoidale) ; defectele bidimensionale (ca : defectele de suprafață la cristale, frontiere de granulație, limita de interfază, limita de domenii magnetice) ; defectele tridimensionale (ca : incluziuni, oclu-ziuni).

Totalitatea acestor defecte, care determină structura cristalului, sînt denumite și defecte de structură. Obișnuit, un singur tip de defect

definește o proprietate fizică particulară a cristalului și aceasta determinat de faptul că defectul respectiv este prezent în cristal într-o concentrație cu mult superioară tuturor celorlalte defecte sau pentru că proprietatea respectivă nu este influențată în mod apreciabil de prezența celorlalte defecte. Deoarece nu toate proprietățile cristalului sînt afectate de prezența defectelor de structură acestea au fost împărțite în :

— proprietăți sensibile la structură, ca : rezistența mecanică, duritatea, frecarea internă, conductibilitatea electrică, unele proprietăți magnetice, unele reacții chimice, fotoconductibilitatea, absorbția radiațiilor electromagnetice, transformări de fază ș.a. care sînt afectate de prezența defectelor din cristal ;

— proprietăți nesensibile la structură, ca : dilatarea termică, căldura specifică, elasticitatea, dispersia și absorbția luminii ș.a. care nu sînt afectate de prezența defectelor de structură, depinzînd numai de rețeaua cristalului.

C. BENZI (ZONE) PERMISE ȘI INTERZISE

Specific corpului solid este faptul că electronii constituenți ai acestuia se pot găsi, din punct de vedere energetic, numai în anumite benzi (zone) energetice, denumite permise, ce sînt separate între ele prin benzi (zone) energetice nepermise (interzise).

În cazul solidelor interesează în mod deosebit banda energetică permisă corespunzătoare electronilor de valență (numită bandă de valență) banda energetică permisă plasată energetic deasupra benzii de valență (numită bandă de conducție) și banda (zona) energetică interzisă ce separă banda (zona) de valență de cea de conducție.

Funcție de lărgimea energetică a acestei benzi energetice interzise solidele se clasifică în : conductori (metale și aliaje), semiconductori (ionici, covalenți, moleculari) și izolatori (ionici, covalenți, moleculari).

1.6.4.2. STAREA AMORFĂ

Această stare, caracteristică solidelor care prezintă pentru unitățile structurale numai o ordine apropiată, neexistînd și o ordine depărtată, este determinată, fie de faptul că procesul de solidificare al lichidelor, care posedă o oarecare ordine locală în apropiere de temperatura de solidificare, are loc brusc, ceea ce determină înghețarea acestor mici domenii cu ordine locală, fără a li se da posibilitatea extinderii lor și la distanțe mai mari, fie faptului că, în anumite cazuri, viscozitatea devine destul de mare odată cu micșorarea temperaturii încît moleculele nu se mai pot mișca în lichid, dispunîndu-se sub forma unor mici formațiuni cristaline locale și ca urmare starea solidă ce se obține are o configurație internă ca cea a lichidului din care provine. Starea amorfă, denumită și stare sticloasă, corespunzînd unui lichid subrăcit, este mai apropiată de starea lichidă decît de cea solidă, asemănare ce rezultă și din faptul că densitatea solidului amorf este, de obicei, apropiată de densitatea lichidului din care provine.

Printre solidele amorfe pot fi citate : sticla, unele aliaje metalice, numite și sticle metalice, masele plastice, cauciucul, unele minerale ca

opalul ș.a. Prezintă interes și semiconductorii amorfi la care zonele interzise se înlocuiesc cu pseudozone interzise în care densitatea stărilor, deși mică, nu este nulă ca la cristale.

Datorită structurii lor, caracterizată numai prin ordine apropiată, solidele amorfe au unele proprietăți caracteristice ca : nu au punct de topire fix, trecerea din starea solidă în cea lichidă făcîndu-se în mod treptat, printr-o mărire a fluidității cu creșterea temperaturii ; ocupă, la aceeași presiune și temperatură, un volum mai mare decît solidele cristaline ; sînt izotrope, proprietățile fizice nedepinzînd de direcție.

Investigarea structurii solidelor cristaline și amorfe și determinarea naturii defectelor de structură se realizează prin : difracția radiațiilor X, difracția electronilor și neutronilor, rezonanța magnetică nucleară, microscopie metalografică, microscopie electronică ș.a.

1.6.4.3. POLIMERI CRISTALINI

Polimerii cristalini se datoresc interacțiilor moleculare care se exercită între lanțurile de polimeri, care în condiția de energie liberă minimă se organizează constituind starea solidă. În cazul fazei cristaline, caracterizată și prin ordine la mare distanță, este necesară, alături de existența unei aranjări ordonate a unităților structurale și de o ordonare a catenelor macromoleculare. În principiu, pentru ca un polimer să poată participa la realizarea unei structuri cristaline, se impune îndeplinirea următoarelor condiții : polimerul să prezinte tacticitate, adică să aibă regularitate structurală ; catenele să fie „împachetate" paralel, fiind direcționate în același sens ; unitățile structurale să fie ordonate, de asemenea, în același sens. Această stare cristalină se manifestă la un mare număr de compuși macromoleculari ca : grafitul, diamantul, mica, unele proteine ș.a. La cei mai mulți polimeri organici organizarea lanțurilor nu este însă decît parțială. Pentru acești polimeri difracția prin radiații X a pus în evidență existența atît a unor regiuni unde atomii macromoleculelor sînt ordonați — constituind domeniile cristaline — cît și existența unor regiuni complet dezordonate — constituind domeniile amorfe.

Ca și la compușii mic moleculari, mecanismul cristalizării polimerilor implică două etape distincte ; intr-un prim stadiu are loc formarea de nuclee ale fazei cristaline (centri de cristalizare) în faza amorfă și apoi are loc creșterea acestor nuclee, ceea ce conduce la formarea cristalitelor. Cristalizarea este însoțită de o scădere a volumului specific, deoarece procesul de formare al cristalitelor implică apropierea catenelor.

Pentru unii polimeri s-au obținut monocristale, dar în majoritatea cazurilor faza cristalină coexistă cu cea amorfă și participă atît la realizarea unei formațiuni cristaline cît și a celei amorfe. Acest proces este o caracteristică a polimerilor.

În zonele cristaline lanțurile rămîn paralele unele față de altele, iar între ele se stabilește o rețea de interacții transversale, ionice, prin legături de hidrogen sau forțe van der Waals, care mențin soliditatea structurii. Se admite, în general, că între domeniile cristaline (cristalite) lanțurile au un aranjament dezordonat — și că același lanț poate aparține la mai multe cristalite legîndu-le între ele. De fapt, într-un polimer

cristalin există posibilitatea existenţei tuturor fazelor intermediare între structura cristalină ordonată şi structura amorfă dezordonată.

Solidele macromoleculare care posedă numai structură amorfă sînt, în primul rînd, cele la care formarea structurii ordonate este împiedicată de o dezordine proprie ce se manifestă în constituţia lor moleculară — cazul compuşilor polivinilici atactici, polimerilor foarte ramificaţi, sau iniţial tridimensionali, copolimerilor — şi în al doilea rînd slăbirii interacţiunii dintre lanţuri, care favorizează structura dezordonată.

Cristalinitatea unui compus macromolecular depinde atît de tratamentul termic la care este supus eşantionul cît şi de regularitatea sterică în lungul lanţului macromolecular.

Cristalinitatea polimerilor se determină prin difracţia şi difuzia radiaţiilor X, spectroscopie infraroşie, măsuri de densitate, microscopie electronică, rezonanţa magnetică nucleară pe linii largi, analiză termică diferenţială ş.a.

1.6.5. SOLUŢII ŞI ALIAJE

1.6.5.1. NOŢIUNI GENERALE ASUPRA SOLUŢIILOR

Soluţiile fac parte din sistemele disperse, care constau din repartizarea masei unei substanţe (faza dispersată) în masa unei alte substanţe (mediul de dispersie), ambele putînd fi în una din cele trei stări de agregare şi în particule de diverse dimensiuni. După starea de agregare sistemele disperse se pot clasifica în 9 categorii iar după mărimea particulelor în 3 categorii : *moleculare* (particulele dizolvate sub 1 μ m), *coloidale* (1 ÷ 100 μm) şi *dispersii* grosiere sau brute (peste 100 μm) care sînt emulsiile, spumele şi suspensiile.

Cele mai importante sisteme sînt soluţiile moleculare, numite simplu soluţii, care sînt sisteme disperse omogene în care mediul de dispersie se numeşte dizolvant sau solvent iar faza dispersată, substanţă dizolvată, dizolvat sau solut, ambele fiind repartizate pînă la un grad de dispersie molecular sau ionic. Cînd ambele au aceeaşi stare de agregare se consideră dizolvant componentul în exces iar cînd nu au aceeaşi stare de agregare se consideră dizolvant cel care nu-şi schimbă starea de agregare.

Soluţiile sînt sisteme tranzitorii între amestecuri şi combinaţiile chimice.

Unele substanţe sînt miscibile în orice proporţii, altele se dizolvă numai într-o cantitate limitată, definită prin *coeficientul de solubilitate* sau *solubilitatea* s ; cînd $c = s$, soluţia este saturată, cînd $c < s$, este nesaturată iar pentru $c > s$ este suprasaturată — c reprezentînd concentraţia soluţiei. Ca mecanism, solubilitatea (procesul de dizolvare) se datoreşte tendinţei de dezordine şi de expansiune, de împrăştiere a solutului în solvent (factor entropic), consecinţă a existenţei mişcării moleculare, comparabilă cu tendinţa unui gaz de a difuza în spaţiul disponibil ; totuşi, deoarece solubilitatea diferitelor substanţe în diferiţi dizolvanţi este diferită ca valoare şi ca efect termic, solubilitatea se datoreşte şi apariţiei unor legături între particulele celor doi componenţi. Natura şi tăria acestor legături depinde de natura solutului şi a dizolvantului.

Dependenţa solubilităţii de natura chimică a celor doi componenţi este determinată : de forţele de atracţie dintre moleculele dizolvantului,

de forţele de legătură dintre moleculele sau ionii solutului, cît şi de forţele ce se stabilesc între moleculele sau ionii solutului şi ale dizolvantului, numite *forţe de solvatare* sau dacă dizolvantul este apa, *forţe de hidratare* şi sînt forţe van der Waals sau legături de hidrogen. Datorită acestor forţe care în cazul soluţiilor determină coeziunea dintre moleculele constituenţilor, rezultă o presiune internă, p_i, dată de variaţia energiei interne a sistemului funcţie de volum, cînd temperatura este constantă, adică

$$p_i = (\partial U/\partial V)_T, \tag{1.82}$$

care este specifică şi lichidelor obişnuite, întrucît, în timp ce pentru un gaz perfect $p_i = 0$, aceasta are valoarea de 16 400 atm la apă, 3 450 atm la benzen etc.

Existenţa unei presiuni interne la lichide permite a se defini *soluţiile ideale* ca fiind acele soluţii ce se obţin din amestecul a două lichide de egală presiune internă, condiţie în care interacţiile moleculare sînt puţin modificate faţă de cele ce se exercită în rîndul constituenţilor puri. Rezultă că soluţiile ideale se amestecă fără variaţii de volum şi fără efect termic, întrucît, în astfel de soluţii, moleculele componentelor pot lua locul unele la altele fără a da loc la schimbări termodinamice.

În cazul *soluţiilor regulate*, bazate pe solubilitatea solidelor, se constată că acestea sînt asemănătoare soluţiilor ideale, în sensul că agitaţia termică este importantă pentru toate tendinţele de orientare a moleculelor combinaţiilor sau asociaţiilor şi dă aceeaşi distribuţie ca şi în cazul ideal.

Interacţia dizolvant-solut variază de la o soluţie la alta din cauze ce nu sînt totdeuna cunoscute ; în general solubilitatea este cu atît mai mare cu cît asemănarea chimică este mai mare, substanţele dizolvîndu-se de preferinţă în dizolvanţi asemănători lor din punct de vedere chimic şi anume : combinaţiile ionice în dizolvanţi polari şi combinaţiile nepolare în dizolvanţi nepolari sau slab polari.

1.6.5.2. CLASIFICAREA SOLUŢIILOR

După starea fizică soluţiile se clasifică în soluţii gazoase, lichide şi solide, cele mai importante fiind cele lichide, care se împart în soluţii de gaz în lichid, de lichid în lichid şi de solid în lichid, acestea urmînd a fi analizate mai detaliat.

a) *Soluţii de gaze în lichide.* Solubilitatea gazelor în lichide este determinată de compoziţia solutului şi dizolvantului, de temperatură şi de presiune. Adesea coeficientul de solubilitate, s, se exprimă în volumul de gaz măsurat în condiţiile experienţei, dizolvat într-un volum de lichid (ex. litru gaz/litru dizolvant), iar alteori se foloseşte coeficientul de absorbţie, a, ce exprimă volumul de gaz, adus în condiţii normale, dizolvat într-un volum de dizolvant la presiunea, p, a gazului la suprafaţa soluţiei şi temperatura experienţii, T.

b) *Soluţii de lichide în lichide.* Ca mecanism, considerînd două lichide A şi B, funcţie de natura forţelor $A-A$, $B-B$ şi $A-B$, se pot ivi, la temperatura obişnuită, trei cazuri : soluţii cu *miscibilitate totală* (ex. apă + alcool) cînd forţele $A-B > A-A$ şi $B-B$; soluţii cu *nemiscibilitate*

totală (ex. apă+mercur) cînd forţele $A-B<A-A$ şi $B-B$ şi soluţii cu *miscibilitate parţială*, cînd forţele $A-B=A-A$ şi $B-B$. În acest ultim caz, la un moment dat se separă două straturi ce sînt soluţii saturate de A în B şi de B în A; adăugînd, în continuare, dizolvant concentraţia fiecărui strat rămîne constantă însă cantitatea de soluţie solut în dizolvant creşte iar cealaltă (dizolvant în solut) scade pînă dispare tot lichidul avînd compoziţia soluţiei saturate de solut în dizolvant, care, în continuare, devine nesaturată.

Tempratura influenţează gradul de miscibilitate a lichidelor existînd o temperatură critică, T_c, specifică fiecărui lichid, care caracterizează starea de miscibilitate totală. Există lichide cu T_c maxim, cu T_c minim sau cu $2T_c$.

c) *Soluţii de solide în lichide.* Solubilitatea solidelor în lichide este determinată de natura polară sau nepolară a dizolvantului precum şi de natura reţelei cristaline, respectiv a legăturilor dintre unităţile structurale ale solidului, reţelele fiind ionice, atomice, metalice şi moleculare.

1. *Reţelele ionice* se dizolvă, formînd soluţii, numai în dizolvanţi polari, cînd forţele de solvatare (ion-dipol sau legături de H între moleculele dizolvantului şi anionii sării) sînt mai puternice decît forţele de reţea, desfăcîndu-le (ex. Na^+Cl^- în apă etc.) şi nu se dizolvă, deci nu formează soluţii, în dizolvanţi nepolari (benzen, benzină) sau chiar în cazul dizolvanţilor polari cînd forţele de reţea dintre ioni (AgI, AgCl, $PbCl_2$, sulfuri, ce au pronunţat caracter covalent) sînt mai puternice decît forţele de solvatare.

2. *Reţelele atomice* nu se dizolvă, deci nu formează soluţii, în nici un dizolvant, căci niciunul nu poate rupe legăturile covalente din reţea.

3. *Reţelele metalice* se dizolvă numai în unele metale cu care pot forma legături metalice (vezi aliaje).

4. *Reţelele moleculare* pot fi cu molecule polare sau nepolare. Ele pot fi desfăcute, formînd soluţii, dacă forţele dintre moleculele dizolvantului şi cele ale solutului (forţele de solvatare) ating valori de ordinul celor dintre constituenţii reţelei. În dizolvanţi polari nu se dizolvă, deoarece nu apar forţe care să compenseze forţele de reţea. În dizolvanţi nepolari se dizolvă, formînd soluţii, fie printr-un proces mecanic, fie prin stabilirea între solut şi dizolvant a unor forţe van der Waals, de aceeaşi natură ca cele existente atît în solut cît şi în dizolvant (ex. naftalina în ciclohexan).

1.6.5.3. SOLUŢII DE POLIMERI

Acestea sînt soluţii regulate, constituind un sistem dispers la nivel molecular, caracterizat prin afinitate între componenţi, formare spontană, concentraţie constantă în timp, omogenitate şi stabilitate termică, aceasta din urmă evidenţiind că formarea sa la presiuni şi temperaturi constante a fost însoţită de scăderea entalpiei libere ($G<0$). Soluţiile de polimeri au unele proprietăţi asemănătoare cu cele ale soluţiilor coloidale, putînd fi sub formă de soluţii diluate şi soluţii concentrate şi oferind posibilitatea de sedimentare prin centrifugare, dializă etc.

În cazul soluţiilor diluate de polimeri, datorită concentraţiei mici, interacţiile între molecule sînt mult diminuate, iar interacţiile între lanţurile polimere practic nu mai au loc, catenele putînd fi privite ca forma-

ţiuni izolate. Pot fi determinate astfel ghemurile polimere şi se pot obţine date cu privire la masa moleculară medie, forma şi dimensiunea medie a moleculei.

În cazul soluţiilor concentrate de polimeri creşte posibilitatea formării de asociate între moleculele dizolvate. Datorită agitaţiei termice se pot forma noi asociate, după cum unele molecule se pot desprinde din formaţiunile anterioare, fapt ce face ca asociatele, ca formaţiuni labile, să reprezinte medii statistice. Datorită raportului mare dintre dimensiunile macromoleculelor şi moleculelor de solvent, o macromoleculă poate participa la formarea mai multor asociate. Soluţiile concentrate de polimeri la care, spre deosebire de soluţiile diluate, au loc interacţii între moleculele dizolvate, sînt sisteme elasto-vîscoase, comportarea reologică a acestora fiind similară cu cea a polimerilor aflaţi peste temperatura de curgere. O mare influenţă asupra viscozităţii soluţiei o prezintă natura solventului.

1.6.5.4. ALIAJE

La topirea a două metale se pot întîmpla trei cazuri : să nu se amestece deloc, separîndu-se două straturi de metale pure topite (ex. Al+Pb, Ag+Fe) ; să se solve limitat, separîndu-se două straturi ce sînt soluţii saturate (ex. Pb+Zn) ; să se amestece în orice proporţie formînd amestecuri omogene, care la răcire : pot rămîne şi după solidificare omogene (formînd soluţii solide din cristale mixte-ex. Cu+Ni) ; metalele componente sînt numai parţial miscibile, adică numai pentru anumite concentraţii pot rămîne şi după solidificare omogene ; metalele componente nu sînt deloc miscibile, formînd cristale separate cu granularea solidului (aliaje cu eutectic, ex. Sb+Pb) ; la solidificare se formează combinaţii chimice (combinaţii intermediare sau faze intermediare). Natura aliajelor este uneori foarte complexă.

Aliajele metalice corespund celui de al treilea caz, adică reprezintă amestecuri omogene de metale în stare topită şi produsele lor de solidificare. Structura aliajului, mai mult decît compoziţia lui, determină proprietăţile. În studierea aliajelor primul loc îl ocupă metodele fizico-chimice de cercetare, întrebuinţîndu-se de cele mai multe ori analiza termică care constă în construirea şi studierea diagramelor de solidificare (fuzibilitate) ce exprimă variaţia temperaturilor de solificare (topire) ale aliajelor în funcţie de conţinutul procentual al componenţilor, diagrame ce se construiesc cu ajutorul curbelor de răcire, pentru obţinerea cărora se prepară din cele două metale pure o serie de amestecuri cu compoziţii diferite care se topesc şi apoi se răcesc încet notîndu-se la intervale de timp riguros determinate temperatura aliajului care se răceşte. Aspectul curbelor de răcire este diferit (fig. 1.23 *a*) ; în cazul unui metal pur apare un palier în dreptul temperaturii de solidificare, temperatura menţinîndu-se aproximativ constantă în tot timpul solidificării ; în cazul unui aliaj ce formează soluţii solide curba îşi schimbă înclinaţia în două puncte, primul reprezentînd temperatura la care începe separarea unei soluţii solide şi al doilea temperatura la care aliajul s-a solidificat în întregime ; în cazul unui aliaj de compoziţie eutectică curba are aspectul de la metalul pur ; în cazul unui aliaj cu eutectic apare o înclinaţie, prima încli-

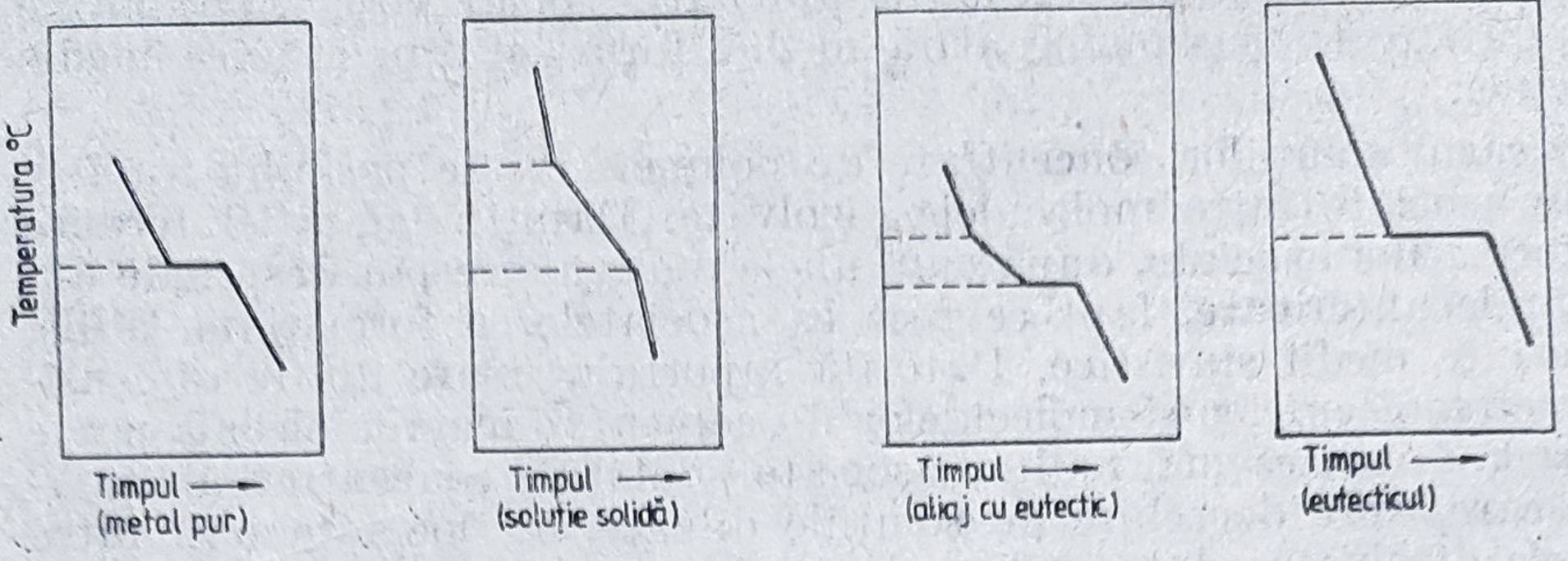


Fig. 1.23. — Aliaje: *a* — curbe de răcire; *b* — diagrama de solidificare a unui aliaj cu eutectic; *c* — diagrama de solidificare a aliajului Sb+Pb.

nație indicînd temperatura la care începe separarea de cristale iar a doua — palierul-temperatura eutectică, palierul fiind cu atît mai lung cu cît compoziția aliajului este mai apropiată de a eutecticului.

Pe baza unei serii de curbe astfel obținute se construiește diagrama de solidificare a sistemului dat care reprezintă diagrama de faze ale tuturor amestecurilor posibile de 0 și 100 % ale celor două metale.

În cazul soluțiilor solide construcția diagramelor este mai complicată căci punctele de topire ale soluțiilor solide nu coincid cu punctele de solidificare, obținîndu-se pe diagrame 2 curbe; una de topire (lichidus) și una de solidificare (solidus) ce se întîlnesc în punctele de topire ale metalelor pure și care rareori coincid.

În cazul aliajelor cu eutectic (fig. 1.23 *b*) curbele solidus ale celor două componente (metale) ale unui asemenea sistem se intersectează în punctul unui amestec eutectic. Temperatura de solidificare și natura fazei solide a unui asemenea aliaj depind de compoziția inițială.

Luînd ca exemplu Sb + Pb, t_s a Sb = 630°C, t_s a Pb = 327°C, $t_{s\ eutectic}$ = 246° C concentrația eutecticului = 13 % Sb și 87 % Pb (fig. 1.23 *c*). Aliajul cu concentrația eutectică se solidifică la 246°C păstrînd ca un metal pur, temperatura constantă în tot timpul solidificării, fiind

format dintr-un amestec de cristale mici de Sb și Pb. Toate topiturile ce conțin Sb>13% vor separa întîi cristale mari primare de Sb pînă ce topitura ajunge la concentrația de 13 % Sb cînd temperatura scăzînd ajunge la 246°C, iar toate topiturile ce conțin Pb>87% separă întîi cristale mari de Pb pînă se ajunge la concentrația de 87 % Pb și temperatura, de asemenea, scăzînd ajunge la 246°C. La această temperatură (246°C) lichidul este saturat și în Sb și în Pb și întreaga masă se solidifică, ambele metale cristalizînd simultan; se obține un amestec mecanic din cele două metale.

1.6.6. CORELAȚIA DINTRE STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR

Proprietățile substanțelor sînt determinate de structura lor (constituenți și legături), care depind de structura moleculelor, ionilor și cristalelor la solide.

Constituenții și legăturile chimice din ei și dintre ei (legăturile interatomice, interionice, și inter și intramoleculare) determină la substanțe stările de agregare, tipul rețelei la solide și proprietățile lor, generînd unele caractere tipice. Trebuie să se țină seama, însă, că în majoritatea substanțelor coexistă două sau toate tipurile de legături, în care caz predominanța unui tip de legătură imprimă caracterele specifice generate de legătura respectivă. Cînd într-o substanță sînt legături ionice și covalente predomină caracterul ionic.

În condiții de presiune și temperatură apropiate de cele normale sînt:

a) *Solide*, substanțele formate din: (1) atomi legați prin electroni intens delocalizați (deci legături metalice) ce generează solide cu rețea metalică cu conductibilitate electrică, — reprezentanții fiind metalele tipice și aliajele metalelor cu electronegativități apropiate; (2) atomi ce poartă sarcini electrice (ioni monoatomici) uniți prin legături ionice ce clădesc ionii într-o rețea ionică ce are aspect salin, punct de fierbere și punct de topire relativ ridicate, conductibilitate electrică în stare topită și în soluții, insolubilitate în solvenți nepolari, solubilitate în solvenți polari (soluțiile manifestînd abateri de la legile ebulioscopiei, crioscopiei și presiunii osmotice din cauza disociației electrolitice). Caracterul parțial covalent al legăturii ionice se oglindește în compușii analogi, în unele proprietăți (punct de topire, culoare, solubilitate), ca urmare a fenomenelor de polarizație; (3) atomi identici sau diferiți legați covalent în molecule mari sau foarte mari (macromolecule), — covalența generînd în aceste substanțe starea solidă cu rețea atomică, duritate mare, punct de topire și punct de fierbere ridicate (deci sînt nevolatile); (4) ioni poliatomici și complecși cu legături de mai multe tipuri.

b) *Gaze*, *lichide* sau *solide volatile*, substanțele formate din atomi legați covalent în molecule mici sau din molecule monoatomice unite între ele prin forțe intermoleculare mai slabe, aceasta manifestîndu-se în coeziune mică și volatilitate. La gaze forțele intermoleculare sînt neglijabile, contînd cele intramoleculare, iar la lichide și solidele volatile forțele intermoleculare nu pot fi neglijate, acestea avînd un rol deosebit în generarea proprietăților lor.

Forțele van der Waals se manifestă în proprietăți ca: tensiune superficială; miscibilitatea reciprocă a lichidelor; solubilitatea neelectroli-

ţilor solizi sau gazoşi în lichide; solubilitatea electroliţilor în solvenţi polari (forţele ion-dipol); influenţează volatilitatea, care scade odată cu creşterea forţelor van der Waals pe moleculă; clivajul unor cristale.

Legăturile de hidrogen influenţează unele proprietăţi ale substanţelor ca: punct de fierbere, punct de topire, clivajul, permitivitatea, solubilitatea ş.a.

În tabelul 1.10 este prezentată corelaţia dintre natura constituenţilor substanţelor, legăturile chimice, starea de agregare şi reţeaua la solide.

1.6.7. IDENTIFICAREA ŞI DOZAREA CONSTITUENŢILOR SUBSTANŢELOR

Constituienţii unei substanţe — elemente, ioni cu starea lor de oxidare, grupe de elemente — se pot determina prin analiza calitativă, iar proporţia componenţilor identificaţi, din care se poate stabili şi formula compusului chimic, prin analiza cantitativă ce trebuie precedată de prima.

Analiza calitativă şi cantitativă pot fi efectuate prin metode chimice, fizice şi fizico-chimice.

Metodele chimice, calitativ se pot efectua în funcţie de starea de agregare a reactanţilor, pe cale uscată sau pe cale umedă (cînd funcţie de cantitatea de substanţă analizată şi după conţinutul componenţilor se pot folosi metodele macro, semimicro sau microchimică, cea mai folosită fiind microcristaloscopia); cantitativ se folosesc metodele gravimetrică şi volumetrică.

Metodele chimice avînd un domeniu de aplicaţie limitat, în afara căruia sînt ineficace, nesatisfăcînd totdeauna exigenţele crescînde ale tehnicii şi ştiinţei în ceea ce priveşte sensibilitatea (neconvenind la identificarea şi cercetarea urmelor) şi viteza de executare rapidă necesară proceselor tehnologice industriale, se preferă metodele fizice şi fizico-chimice al căror rol în practica analizei creşte mereu, metode care în funcţie de proprietăţile folosite pot fi:

— Metode optice: analiza spectrală; analiza de luminescenţă bazată pe fenomenele de fotoluminescenţă (fluorescenţa şi fosforescenţa), colorimetria şi fotocolorimetria, turbidimetria şi nefelometria, refractometria, polarimetria.

— Metode electrice: conductometria, potenţiometria, metode bazate pe procese electrolitice ca: analiza polarografică cu o variantă cronopotenţiometria, analiza electrogravimetrică şi coulombmetrică, metode bazate pe fenomene electro-cinetice, ca electroforeza.

— Metode speciale de analiză ca de exemplu: metode cromatografice; analize cu schimbători de ioni, metode magnetice (susceptibilitatea magnetică, R.E.S., R.M.N.), metode radiochimice (radiometrică, prin diluare izotopică, prin radioactivare cel mai adesea cu neutroni), analize termice şi altele.

Substanţele, în vederea cercetării cît şi a obţinerii, trebuie separate sau izolate din amestecurile găsite în natură sau obţinute artificial, apoi purificate, o substanţă caracterizîndu-se prin două proprietăţi esenţiale: omogenitate şi compoziţie invariabilă.

Operaţiile de izolare sau purificare merg mînă în mînă cu operaţiile de control analitic al purităţii substanţei, noţiunea de puritate fiind relativă,

depinzînd de mijloacele şi metodele pentru detectarea impurităţilor şi pentru îndepărtarea lor şi de scopul urmărit.

Principalele metode folosite sînt: (a) cristalizarea din soluţii sau topituri separînd cristalele prin filtrare sau decantare — o metodă modernă fiind topirea zonală; (b) distilarea; (c) extracţia; (d) cromatografia; mai rar, sedimentarea, centrifugarea, separarea magnetică, difuzia.

De multe ori este util să se aplice repetarea procedeului sau, succesiv, mai multe metode de purificare.

Proprietăţile fizice folosite pentru caracterizarea substanţelor sînt cele legate de trecerea dintr-o stare de agregare în alta, densitatea, indicele de refracţie, spectrele optice şi X, proprietăţi electrice, proprietăţi magnetice (susceptibilitate, R.E.S., R.M.N.) şi uneori proprietăţi mecanice.

1.7. CARACTERISTICI GENERALE ALE NIVELELOR DE ENERGIE

1.7.1. NIVELE DE ENERGIE ŞI CLASIFICAREA LOR

Sistemele atomice nu pot exista decît în stări staţionare, fiecăreia corespunzîndu-i o energie, care reprezintă nivelul energetic al acesteia. Dar unei anumite valori a energiei unui sistem (atomi, atomi excitaţi, ioni, molecule, ioni moleculari) îi poate corespunde, fie o singură stare staţionară — cînd nivelul de energie se numeşte nedegenerat —, fie mai multe stări staţionare — cînd nivelul energetic se consideră degenerat. Numărul stărilor staţionare ce corespund unei anumite valori, E_i, a energiei, poartă denumirea de grad de degenerescenţă, notat cu g_i.

În mecanica cuantică orice sistem atomic putînd fi caracterizat cu ajutorul unei funcţii de undă totale Ψ, gradul de degenerescenţă este determinat de numărul g_i de funcţii de undă independente, ce corespund valorii energiei E_i şi care sînt soluţiile ecuaţiei undelor scrisă sub forma

$$\hat{H}\Psi = E\Psi\,, \tag{1.83}$$

în care $\hat{H}$ este operatorul energiei, iar E reprezintă valorile posibile ale energiei, adică valorile proprii ale operatorului energiei.

Astfel, un nivel de energie este nedegenerat dacă pentru $E = E_i$ ecuaţia (1.83) admite o singură soluţie $\Psi = \Psi_1$ ($g = 1$) şi va fi degenerat dacă pentru $E = E_1$, ecuaţia (1.83) admite g soluţii independente $\Psi_{i_1}, \Psi_{i_2}, \ldots, \Psi_{i_g}$ ($g \geqslant 2$).

O caracteristică a teoriei cuantice constă în posiblitatea existenţei succesiunii discrete a valorilor energiei stărilor staţionare: E_1, E_2, $E_3 \ldots$ ($E_1 < E_2 < E_3 \ldots$)

Pentru un sistem concret succesiunea valorilor E poate fi în întregime discretă (oscilatorul armonic), în întregime continuă (mişcarea unei particule libere) sau parţial discretă şi parţial continuă (atomul de hidrogen, în succesiune discretă pentru energii mai mici decît energia de ionizare şi succesiune continuă pentru energii mai mari decît cea de ionizare).

Conform postulatelor lui Bohr (paragraful 1.1.1.), sistemele atomice efectuează tranziţii cuantice între stările staţionare care au loc cu primire sau cedare de energie. Aceste tranziţii pot fi *radiative*, cînd sistemul optic absoarbe sau emite radiaţii electromagnetice sub forma dată de Bohr

$$E_k - E_i = h\nu_{ki}, \tag{1.84}$$

sau *neradiative*, cînd are loc un schimb direct de energie între sistemul atomic considerat şi sistemele înconjurătoare cu care acesta interacţionează. Dacă se figurează o succesiune de asemenea stări staţionare, respectiv nivele de energie, de valoare E_1, E_2, E_3, ... tranziţiile cuantice radiative dintre acestea au loc conform figurii 1.24 şi pot fi reprezentate : prin diferenţa de energie între nivelele între care are loc tranziţia

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21},\ E_3 - E_2 = h\nu_{32},\ E_3 - E_1 = h\nu_{31} \ldots \tag{1.85}$$

exprimată în eV ; prin frecvenţa radiaţiei electromagnetice absorbite sau emise ν_{21} ; ν_{31} ; ν_{32}, etc., exprimată în s^{-1} ; prin numărul de undă $\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$, exprimat în m^{-1} sau prin temperatura $T = h\nu/k$, exprimată în K.

Fiecărei tranziţii posibile între nivelele discrete de energie îi corespunde o anumită linie spectrală, caracterizată în spectre prin valoarea frecvenţei radiaţiei monocromatice, sau a numărului de undă corespunzător. Termenul de „linie spectrală" este legat de faptul că aparatul spectral optic dă imaginea, sub forma unei linii, a fantei de intrare a aparatului pe care cade radiaţia electromagnetică de cercetat.

Conform principiului de intercombinaţie stabilit de Ritz (1908) între frecvenţele diverselor linii spectrale există relaţii de tipul : $\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk}$, conform figurii (1.24)

$$\nu_{13} = \nu_{12} + \nu_{23} \tag{1.86}$$

ce permite găsirea pentru liniile spectrale, a căror frecvenţă se determină cu o precizie insuficientă, valori mai exacte folosind frecvenţa altor două sau mai multor linii spectrale.

Sistemele atomice fiind de diferite tipuri vor rezulta, evident diferite tipuri de nivele energetice, din care unele sînt comune pentru diverse sisteme atomice, iar altele sînt specifice pentru sisteme atomice de un anumit tip.

Tipurile de nivele energetice se deosebesc atît prin natura sistemului studiat, cît şi prin ordinul de mărime al diferenţelor de energie, ΔE, dintre nivelele vecine de tipul considerat, diferenţe care în scara energiilor pot varia de la 10^6 la 10^{-11} eV, în scara frecvenţelor de la 10^{21} pînă la 10^4 Hz, iar în scara lungimilor de undă de la 10^{-12} pînă la 10^5m.

Pentru atomi şi molecule, exceptînd nivelele de energie ale nucleelor, există următoarele tipuri fundamentale de nivele energetice şi tranziţii corespunzătoare :

1. *Nivele electronice de energie*, legate de mişcarea orbitală a electronilor, adică de mişcarea acestora faţă de nucleu. În cazul electronilor

exteriori (de valenţă) tranziţiile dintre nivelele de energie dau spectre optice în domeniul vizibil şi ultraviolet, iar în cazul electronilor de pe păturile interioare ale atomului, tranziţiile dau spectre Roentgen (spectre de radiaţii X).

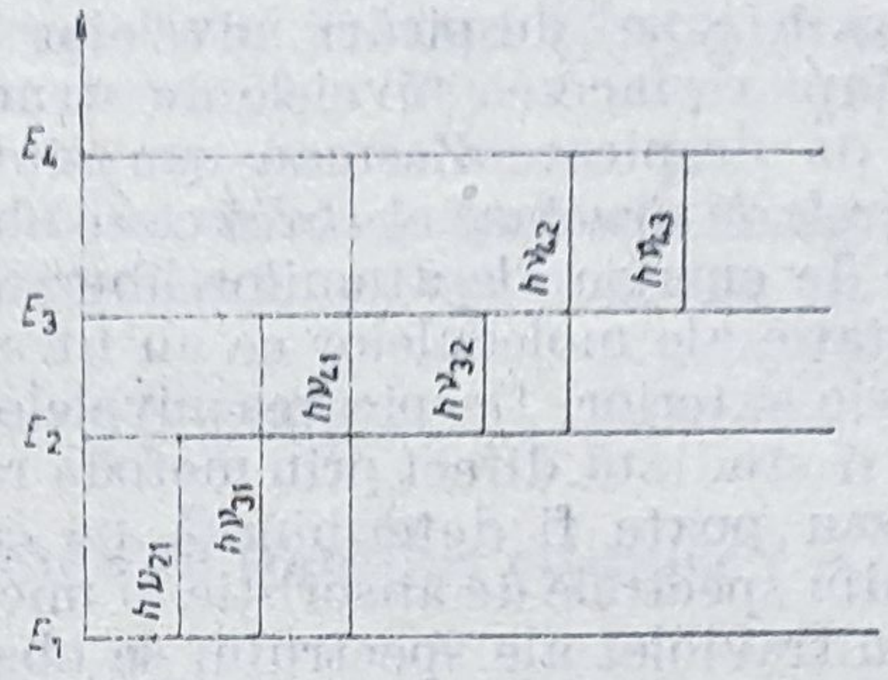


Fig.1.24. — Tranziţii cuantice radiative.

2. *Nivele de vibraţie ale moleculelor*, legate de mişcările de vibraţie ale nucleelor din molecule în jurul unor anumite poziţii de echilibru, respectiv de vibraţiile moleculelor în ansamblul lor. Tranziţiile corespunzătoare între nivelele de vibraţie ale moleculelor pot fi studiate direct prin metodele spectroscopiei în infraroşu şi metodele spectroscopiei Raman, sau indirect, prin studiul spectrelor electronice de vibraţie în domeniile vizibil şi ultraviolet.

3. *Nivele de rotaţie ale moleculelor*, legate de mişcarea de rotaţie a moleculelor ca un întreg, în condiţiile unui rotator sferic, a unui rotator simetric sau a unui rotator asimetric. Tranziţiile de rotaţie se studiază prin metodele radiospectroscopiei în domeniul microundelor, prin metodele spectroscopiei în infraroşu îndepărtat şi al spectroscopiei Raman. Nivelele de rotaţie ale moleculelor mai pot fi determinate şi pe baza spectrelor de vibraţie-rotaţie în domeniul infraroşului apropiat, cum şi pe baza spectrelor electronice de vibraţie din domeniul vizibil şi ultraviolet.

4. *Nivele de structură fină*, legate de existenţa în cazul electronului a unui moment cinetic propriu, cel de spin, fapt ce generează nivele de energie foarte apropiate în atomi şi molecule. Tranziţiile corespunzătoare pot fi studiate prin metode radiospectroscopice din domeniul microundelor. În domeniile vizibil şi ultraviolet se obţine o structură caracteristică a spectrelor, aşa-zisa structură de multipleţi.

5. *Nivele de structură hiperfină* legate de existenţa unor momente proprii ale nucleelor atomice (spinii nucleari) care determină o apropiere extremă a nivelelor de energie ale atomilor şi moleculelor. Tranziţiile corespunzătoare se studiază direct cu ajutorul metodelor radiospectroscopice de rezonanţă magnetică nucleară (magnetică şi de cvadripol). În domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului, existenţa unor nivele destul de apropiate duce la o despicare foarte mică a liniilor spectrale (structura hiperfină). Această despicare a liniilor, condiţionată de momentele de spin nuclear, se determină şi în domeniul microundelor (la spectrele de rotaţie ale gazelor), studiate prin absorbţia microundelor, precum şi cu ocazia studiului spectrelor de rezonanţă electronică paramagnetică.

6. *Nivele de structură magnetică* ce se obţin cu ocazia despicării nivelelor energetice electronice, de rotaţie a moleculelor şi celor de structură hiperfină într-un cîmp magnetic exterior. Observarea directă a tran-

ziţiilor dintre nivelele vecine de structură magnetică se efectuează cu ajutorul metodelor radiospectroscopice de rezonanţă magnetică. În domeniile vizibil şi ultraviolet se studiază despicarea liniilor spectrale în cîmp magnetic — efectul Zeeman — care se observă şi în domeniul microundelor, pentru liniile spectrale de rotaţie. Termenul de „efect Zeeman" se foloseşte de obicei şi în cazul despicării nivelelor de energie, nu numai al liniilor spectrale, fapt ce face ca nivelele de structură magnetică să fie denumite şi nivele de despicare Zeeman sau simplu nivele Zeeman.

7. *Nivele de structură electrică* ce se obţin cu ocazia despicării nivelelor electronice de energie ale atomilor liberi şi ale moleculelor, cît şi a nivelelor de rotaţie ale moleculelor ce au un moment electric dipolar, într-un cîmp electric exterior. Despicarea nivelelor de rotaţie a moleculelor dipolare poate fi studiată direct prin metoda radiospectroscopică de rezonanţă electrică, sau poate fi determinată pe calea studierii despicării liniilor de rotaţie din spectrele de absorbţie în microunde ale gazelor. În domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului se observă o despicare a liniilor spectrale atomice în cîmp electric — efectul Stark — corespunzătoare despicării nivelelor electronice de energie. De aceea, procesele de despicare a liniilor spectrele sau a nivelelor de energie sub acţiunea cîmpurilor electrice exterioare sau interioare, poartă denumirea de despicare Stark.

1.7.2. PROBABILITĂŢI DE TRANZIŢIE

1.7.2.1. TRANZIŢII CUANTICE

Absorbţia şi emisia de radiaţii determină tranziţiile cuantice, care reprezintă trecerile unui sistem cuantic dintr-o stare precis definită într-o altă stare de asemenea precis definită.

Dacă se consideră, sub aspectul cel mai general, un sistem care la momentul t_0 se găseşte într-o stare staţionară descrisă de vectorul propriu $|\Psi_i\rangle$, care aparţine valorii proprii a energiei E_i şi notînd hamiltonianul cu H_0 se obţine pentru stările staţionare ecuaţia de mişcare

$$\hat{H}_0|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle, \tag{1.87}$$

care arată că o măsurare a energiei la momentul t_0 duce cu certitudine la valoarea E_i a energiei, întrucît probabilitatea acestui rezultat este

$$P_{ii} = \langle \Psi_i|\Psi_i\rangle = 1. \tag{1.88}$$

Sub acţiunea oricărei perturbaţii ce ar acţiona asupra sistemului cuantic în intervalul $t_0 \to t$, energiei E transferate sistemului îi corespunde operatorul $\hat{E}$, iar evoluţia sistemului este dată de ecuaţia temporală

$$ih\,(\mathrm{d}|\Psi\rangle)/\,\mathrm{d}t = (\hat{H}_0 + \hat{E})|\,\Psi\rangle, \tag{1.89}$$

unde starea $|\,\Psi\rangle$, de la momentul t, poate fi exprimată prin sistemul complet de vectori $|\Psi_j\rangle$

$$|\,\Psi\rangle = \sum_j C_j\,|\,\Psi_j\rangle, \tag{1.90}$$

C_j făcînd parte din şirul numerelor $C_1, C_2, \ldots, C_n, \ldots$

Fiecare din stările proprii $|\Psi_i\rangle$ obținîndu-se printr-o măsurare a sistemului la momentul t, rezultă că pot fi determinate oricare din valorile proprii ale energiei sistemului E_1, E_2, ..., E_n.

Dacă însă $|\Psi_k\rangle$ reprezintă starea determinată printr-o măsurare la momentul t, a unui sistem care la momentul t_0 se găsește în starea $|\Psi_i\rangle$, atunci evoluția de la starea proprie $|\Psi_i\rangle$ la starea proprie $|\Psi_k\rangle$ se numește tranziție cuantică de la starea i la starea k.

Vectorii $|\Psi_i\rangle$ și $|\Psi_k\rangle$ descriind stări proprii ale energiei E_i și E_k pentru elementul matricei reprezentante a operatorului E, se obține

$$\hat{E}_{ik} = \langle \Psi_i^0 | \hat{E} | \Psi_k^0 \rangle, \tag{1.91}$$

condiție în care probabilitatea realizării tranziției cuantice $i \to k$ este dată de relația

$$P_{ik} = (4\pi^2/h^2) |E_{ik}^0(\omega_{ik})|^2, \tag{1.92}$$

unde $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$ reprezintă pulsația (frecvența) Bohr și arată că tranzițiile cuantice au caracter de rezonanță.

1.7.2.2. TRANZIȚII SUB ACȚIUNEA CÎMPULUI ELECTROMAGNETIC

a) TRANZIȚII DE DIPOL ELECTRIC

Electrodinamica clasică evidențiază că absorbția și emisia electromagnetică au loc numai dacă se produce o variație a momentului unui dipol electric. Considerînd atomul cel mai simplu, cel de hidrogen, electronul și cu nucleul formează un ansamblu de două sarcini egale și de semne contrare, ce se află între ele la distanța r, adică formează un dipol electric de moment

$$\boldsymbol{p} = -e\boldsymbol{r}. \tag{1.93}$$

Pentru determinarea condițiilor care determină tranzițiile de dipol electric sub acțiunea cîmpului electromagnetic, se impune stabilirea contribuției fiecăreia din cele două componente ale cîmpului. În general asupra fiecărei particule cu sarcină electrică, e, dintr-un sistem cuantic, cîmpul electromagnetic intervine cu o forță electrică de mărime

$$|\boldsymbol{F}_E| = e\,|\boldsymbol{E}| \tag{1.94}$$

și o forță magnetică de mărime

$$|\boldsymbol{F}_B| = e\,v\,|\boldsymbol{B}| = e\,v\,\mu_0\,|\boldsymbol{H}|. \tag{1.95}$$

Deoarece

$$|\boldsymbol{E}| = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}\,|\boldsymbol{H}|, \tag{1.96}$$

din raportul relațiilor (1.95) și (1.94) rezultă

$$|\boldsymbol{F}_B|/|\boldsymbol{F}_E| = v/c\ ;\ c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$$ fiind viteza luminii. (1.97)

Viteza electronului în atom fiind de ordinul 10^5 ms^{-1}, raportul $v/c \simeq$ $\simeq 10^{-3}$, ceea ce arată că în procesul perturbator contribuția cîmpului magnetic este neglijabilă și că tranzițiile sînt determinate, cu o bună aproximație, numai de cîmpul electric $\boldsymbol{E}$.

Considerînd numai componenta electrică a cîmpului electromagnetic, asimilată cu o undă armonică plană

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 \exp(-\mathrm{i}\,\omega\, t - \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}), \tag{1.98}$$

deoarece, în cazul undelor optice, $\lambda \geqslant 10^{-7}$ m, iar $r = 10^{-10}$ m, raportul $r/\lambda \simeq 10^{-3}$ și în acest caz, fără a face o eroare prea mare, se poate considera că

$$\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} = 2\pi\, r/\lambda \approx 0, \tag{1.99}$$

condiții în care relația (1.98) devine

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 \exp(-\mathrm{i}\,\omega t), \tag{1.100}$$

permițînd să se admită că pe distanțe de ordinul dimensiunilor atomului, cîmpul este omogen. În acest caz, potențialul cîmpului avînd valoarea $V = -\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{r}$, pentru energia (notată de această dată cu W spre a se deosebi de notația E a cîmpului electric) transferată electronului de cîmpul electric va rezulta valoarea

$$W = (-\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{r})(-e) = -\boldsymbol{E}(-e\,\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{p}, \tag{1.101}$$

adică depinde de valoarea momentului dipolului electric, $\boldsymbol{p}$.

Cîmpul electric în interiorul atomului neperturbat fiind foarte mare ($\approx 10^9$V m^{-1}), energia cîmpului electric a undei poate fi considerată ca o energie perturbatoare mică, condiție în care relația (1.101) devine

$$\hat{W}^0_{ik}(t) = \langle \Psi^0_i | \hat{W} | \Psi^0_k \rangle = -(\boldsymbol{E}(t)\,\boldsymbol{1}_E \langle \Psi^0_i | \hat{\boldsymbol{p}} | \Psi^0_k \rangle, \tag{1.102}$$

unde $\boldsymbol{1}_E$ este versorul intensității cîmpului electric, E. Elementele

$$\hat{\boldsymbol{p}}_{ik} = \langle \Psi^0_i | \hat{\boldsymbol{p}} | \Psi^0_k \rangle \tag{1.103}$$

formînd o matrice reprezentantă a operatorului $\hat{\boldsymbol{p}}$, numită *matricea elementului de dipol electric*.

Din relația (1.103) prin analogie cu (1.92) se obține pentru probabilitatea tranziției de dipol electric relația

$$p_{ik} = (4\pi^2/h^2)\,|E(\omega_{ik})|^2\,|\boldsymbol{1}_E\,\boldsymbol{p}_{ik}|^2. \tag{1.104}$$

b) TRANZIȚII DE DIPOL MAGNETIC

Luarea în considerare și a componentei magnetice a cîmpului electromagnetic impune luarea în considerare și a forței magnetice ce se exercită asupra electronului, ceea ce impune să se țină seama și de operația tran-

ziţiei de dipol magnetic (μ). Pe baza unor raţionamente analoge cu cele utilizate în cazul dipolului electric, pentru probabilitatea tranziţiei de dipol magnetic, se obţine relaţia

$$P'_{ik} = (4\pi^2/h^2)\,(v/c)^2 \mid B\,(\omega_{ik})\,|^2\,|\boldsymbol{1}_B\,\boldsymbol{\mu}_{ik}\,|^2, \tag{1.105}$$

elementele de matrice $\boldsymbol{\mu}_{ik}$ fiind date de

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ik} = \langle \Psi_i^0 |\, \hat{\boldsymbol{\mu}} \,|\, \Psi_k^0 \rangle, \tag{1.106}$$

unde $\hat{\mu}$ este operatorul momentului magnetic.

Factorul $(v/c)^2 \simeq 10^{-6}$ arată că probabilitatea tranziţiilor de dipol magnetic este de un milion de ori mai mică decît probabilitatea tranziţiilor de dipol electric.

c) TRANZIŢII DE CVADRIPOL ELECTRIC

Dacă se ia în considerare situaţia reală din atom, caracterizată prin existenţa unui cîmp neomogen, trebuie să se ţină seama şi de existenţa momentului electric de cvadripol, Q, care este un tensor de componente

$$Q_{\lambda u} = e(x_\lambda x_u - (1/3)\, r^2\, \delta_{\lambda u}), \tag{1.107}$$

care în cazul unui sistem de sarcini q_i devine

$$Q_{\lambda u} = \sum_i q_i(x_{i\lambda}\, x_{iu} - (1/3)\, r_i^2\, \delta_{\lambda u}), \tag{1.108}$$

unde $x_\lambda,\ x_u = x, y, z$ iar $r_i^2 = r_1^2 + r^2{}_2 + r^2{}_3$.

Matricea de elemente a momentului electric cvadripolar este

$$(Q_{\lambda u})_{ik} = \langle \Psi_i^0 |\, \hat{Q}_{ik} \,|\, \Psi_k^0 \rangle, \tag{1.109}$$

iar probabilitatea tranziţiei $i \to k$ este dată de

$$P''_{ik} \sim |Q_{ki}|^2 \tag{1.110}$$

unde

$$|Q_{ki}|^2 = |\sum_{\lambda u} \langle \Psi_i^0 |\, \hat{Q}_{\lambda u} \,|\, \Psi_k^0 \rangle|^2. \tag{1.111}$$

Probabilitatea de tranziţie de cvadripol electric fiind de zeci sau sute de milioane de ori mai mică decît cea a tranziţiei de dipol electric, rezultă că aceste tranziţii nu pot fi observate decît dacă tranziţia de dipol electric $i \to k$ este interzisă. Stările excitate din care sînt posibile efectuarea unor tranziţii de cvadripol fiind relativ stabile, deoarece probabilitatea lor de realizare este foarte mică, sînt numite stări metastabile, electronul putînd rămîne în aceste stări un timp de ordinul 10^{-9} secunde.

1.7.2.3. PROBABILITĂŢI DE TRANZIŢII OPTICE. TEORIA LUI EINSTEIN

În interpretările cuantice prezentate se admite ipoteza conservării numărului de particule ale sistemului. Procesele de absorbţie şi emisie a

luminii, adică de anihilare și generare a fotonilor, se situează în afara acestei ipoteze, iar studiul lor riguros implică elaborarea unei teorii asupra sistemelor cu un număr variabil de particule. O astfel de teorie rezultă din teoria cuantică a cîmpului electromagnetic, a cărei expunere depășind cadrul acestei lucrări, se va studia absorbția și emisia optică pe baza unei teorii elementare, mai puțin riguroasă, dată de Einstein.

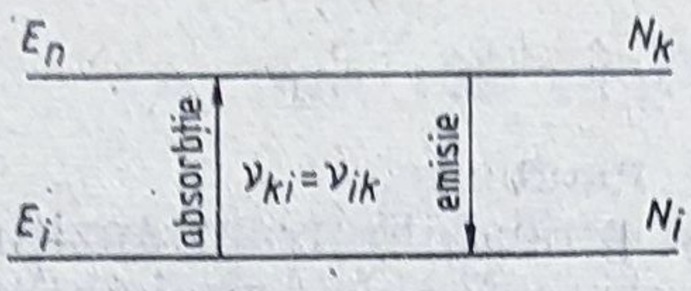


Fig. 1.25. — Frecvența radiației absorbite sau emise într-o tranziție cuantică.

Fie stările cuantice staționare k și i (fig. 1.25) definite prin nivelele energetice E_k și E_i, orice tranziții radiative ce au loc între ele, cu absorbție sau emisie de energie, avînd loc cu respectarea relației lui Bohr

$$\nu_{ki} = \nu_{ik} = (E_k - E_i)/h, \tag{1.112}$$

nde $\nu_{ki} = \nu_{ik}$ reprezintă frecvența radiației absorbite sau emise.

În starea fundamentală, definită prin energia E_i, sistemul nu poate radia ci numai absorbi energie. Pentru ca acesta să poată efectua o tranziție într-o stare energetică superioară $E_k > E_i$, trebuie să absoarbă un foton de energie $h\nu_{ki}$ care să corespundă tranziției cuantice realizate. Deaorece sistemul cuantic considerat se găsește în echilibru termic cu mediul înconjurător pentru care densitatea spectrală de energie a cîmpului electromagnetic are valoarea

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{8\pi\,\nu_{ki}^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu_{ki}}{\exp\left(\frac{h\,\nu_{ki}}{kT}\right) - 1} \tag{1.113}$$

și dacă se notează cu N_i numărul sistemelor de pe nivelul i, în intervalul pt numărul tranzițiilor $i \to k$ va fi

$$\mathrm{d}N_{ik} = [A_{ik}\,\rho\,(\nu_{ki})]\,N_i\,\mathrm{d}t, \tag{1.114}$$

unde A_{ik}, numit coeficient de absorbție, este o constantă caracteristică sistemului cuantic și reprezintă probabilitatea efectuării unei asemenea tranziții în unitatea de timp și pentru unitatea de densitate spectrală.

Sistemele cuantice care se găsesc într-o stare excitată pot trece într-o stare energetică inferioară, de exemplu de pe nivelul energetic k pe nivelul energetic i, efectuînd tranziția $k \to i$, în două moduri : fără nici o cauză exterioară, deci în mod spontan și în mod forțat, sub acțiunea unui foton de energie $h\nu_{ki}$, cînd este numită *emisie indusă* sau *stimulată*.

Tranziția spontană nedepinzînd de densitatea spectrală va fi funcție de coeficientul emisiei spontane B_{ki}, adică dacă în starea k se găsesc N_k sisteme cuantice, în intervalul de timp dt se vor efectua un număr de tranziții spontane egal cu

$$\mathrm{d}N_{ki}^{sp} = N_k\,B_{ki}\,\mathrm{d}t. \tag{1.115}$$

Radiaţia spontană a fiecărui sistem fiind independentă de a celorlalţi, în sensul că fiecare emite întîmplător şi la diferite momente, rezultă că emisia spontană este incoerentă şi nemonocromatică, fiind distribuită într-o bandă de frecvenţă destul de largă.

Tranziţia stimulată între nivelele $k \to i$, efectuîndu-se în prezenţa cîmpului de radiaţii electromagnetice de frecvenţă ν_{ki} în intervalul de timp dt numărul tranziţiilor stimulate va fi egal cu

$$dN_{ki}^{st} = [A_{ki}\, \rho(\nu_{ki})]\, N_k\, dt, \tag{1.116}$$

unde A_{ki} este coeficientul emisiei stimulate şi reprezintă probabilitatea de emisie stimulată în unitatea de timp pentru unitatea de densitate spectrală.

Tranziţia de pe nivelul excitat E_k, pe nivelul fundamental E_i, avînd loc atît în mod spontan cît şi în mod stimulat, numărul total al tranziţiilor $k \to i$, în intervalul dt, rezultat din însumarea relaţiilor (1.115) şi (1.116) va fi egal, în condiţiile de echilibru termodinamic, cu cel al tranziţiilor $i \to k$ (1.114), adică se stabileşte un echilibru, din care rezultă

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{B_{ki}}{A_{ki}\rho(\nu_{ki})} + \frac{A_{ki}}{A_{ik}}. \tag{1.117}$$

Tranziţiile avînd loc la temperatura T în condiţia de echilibru termodinamic, raportul numărului de sisteme care populează cele două nivele se supune legii statistice a lui Boltzmann, adică

$$\frac{N_i}{N_k} = \exp\left(\frac{h\nu_{ki}}{kT}\right) = \frac{B_{ki}}{A_{ki}\,\rho(\nu_{ki})} + \frac{A_{ki}}{A_{ik}}. \tag{1.118}$$

În condiţiile $A_{ki} = A_{ik}$, din relaţia (1.118) pentru $\rho(\nu_{ki})$ se obţine

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{B_{ki}}{A_{ki}} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_{ki}}{kT}\right) - 1}, \tag{1.119}$$

care comparată cu relaţia lui Planck (1.113) dă pentru coeficientul emisiei spontane valoarea

$$B_{ki} = \frac{8\pi h\, \nu_{ki}^3}{c^3} A_{ik}. \tag{1.120}$$

Relaţiile stabilite corespund însă cazului cînd nivelele energetice E_i şi E_k sînt nedegenerate. Dacă însă cele două nivele reprezintă degenerescenţele g_i şi g_k, relaţia (1.120) devine

$$B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} A_{ki}, \tag{1.121}$$

unde B_{ki} are dimensiunea T^{-1}, se notează cu

$$\tau_{ki} = 1/B_{ki} \tag{1.122}$$

şi reprezintă timpul mediu în care sistemele cuantice (electronii) se găsesc în stare excitată, fiind de ordinul 10^{-8}s.

Teoria lui Einstein, reluată de Dirac în cadrul mecanicii cuantice, evaluează probabilităţile de emisie spontană şi stimulată într-o formă care explică însuşi procesul emisiei spontane şi al celei stimulate. Atît în cazul tranziţiilor de dipol electric cît şi al celor de dipol magnetic, B_{ki} este proporţional cu pătratul elementului de matrice de dipol electric

$$B_{ki} = \frac{64\,\pi^4 \nu_{ki}^3}{3h\,c^3} |\boldsymbol{p}_{ki}|^2, \tag{1.123}$$

sau cu pătratul elementului de matrice de dipol magnetic

$$B_{ki} = \frac{64\,\pi^4\,\nu_{ki}^3}{3hc^3} |\boldsymbol{\mu}_{ki}|^2, \tag{1.124}$$

iar pentru valoarea lui A_{ki}, care defineşte emisia stimulată, a fost stabilită relaţia

$$A_{ki} = \frac{8\pi^3}{3h^3} |\boldsymbol{\mu}_{ki}|^2. \tag{1.125}$$

Se constată astfel, că în timp ce tranziţiile spontane de dipol electric şi magnetic variază proporţional cu puterea a treia a frecvenţei fotonului absorbit sau emis, tranziţiile stimulate sînt independente de frecvenţă.

În cazul radiaţiei de cvadripol, pentru coeficientul tranziţiei spontane se obţine

$$B_{ki} = \frac{32\,\pi^6\,\nu_{ki}^5}{5h\,c^5} |\,Q_{ki}\,|^2, \tag{1.126}$$

indicînd o dependenţă de puterea a cincea a frecvenţei.

Relaţia (1.123) stabilită în cazul unui singur electron de moment electric dipolar $\boldsymbol{p} = -e\boldsymbol{r}$, este valabilă atît în cazul atomilor cu mai mulţi electroni, cînd

$$\boldsymbol{p} = -e \sum_i \boldsymbol{r}_i \tag{1.127}$$

($\boldsymbol{r}_i$) fiind raza vectoare a electronului i în raport cu nucleul), cît şi în cazul moleculei, unde

$$\boldsymbol{p} = e \sum_\lambda Z_\lambda \boldsymbol{R}_\lambda - e \sum_k \boldsymbol{r}_k \tag{1.128}$$

($\boldsymbol{R}_\lambda$ reprezentînd razele vectoare ale nucleelor, iar $\boldsymbol{r}_k$ raza vectoare a electronilor faţă de centrul moleculei considerate).

În cazul în care se iau în considerare tranziţiile sistemelor cuantice între nivele de energie degenerate, tranziţiile spontane $k\alpha \to i\beta$, dintre diversele stări corespunzătoare acestor nivele ($\alpha = 1, 2, \ldots, g_k$ şi $\beta = 1, 2, \ldots, g_i$) pot fi caracterizate de probabilităţile de emisie spontană, date de relaţia

$$B_{k\alpha, i\beta} = \frac{64\pi^4 \nu^3_{k\alpha, i}}{3\, h\, c^3} \, |p_{k\alpha, i\beta}|^2 \qquad (1.129)$$

($p_{k\alpha, i\beta}$ fiind momentul de dipol al tranziţiei $k\alpha \to i\beta$).

1.7.2.4. LĂRGIMEA NATURALĂ A NIVELELOR DE ENERGIE

În cele prezentate s-a considerat că nivelele de energie corespund unor valori determinate ale energiei sistemului, iar tranziţiile dintre ele corespund unor diferenţe de energie $E_k - E_i$ riguros determinate, adică unor frecvenţe $\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h$, de asemenea, determinate. În realitate fiecare nivel de energie se caracterizează printr-un anumit interval de energie ΔE (fig. 1.26), numit *lărgimea nivelului* şi în mod corespunzător

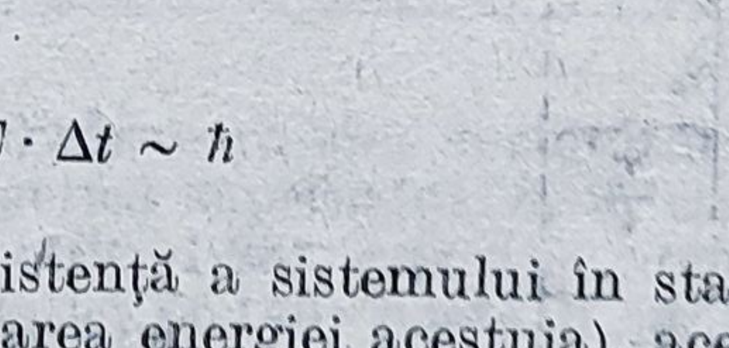


Fig. 1.26. — Lărgimea nivelelor de energie.

fiecare tranziţie printr-un anumit interval ΔE_{ki} de energie, numită *lărgimea liniei*, care este egală cu suma lărgimilor nivelelor care se combină

$$\Delta E_{ki} = \Delta E_k + \Delta E_i.$$

Lărgimea nivelelor şi a liniilor pentru un sistem cuantic liber, în repaus, se numeşte *lărgime naturală*. Ea este legată numai de probabilităţile de emisie spontană. Evaluarea acestei lărgimi naturale poate fi făcută pe baza relaţiilor cuantice de incertitudine ale lui Heisenberg, referitoare la timp şi energie

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \qquad (1.130)$$

(unde Δt reprezintă durata de existenţă a sistemului în starea excitată, iar ΔE incertitudinea în determinarea energiei acestuia), această mărime reprezentînd însăşi lărgimea nivelului pentru care timpul de viaţă $\tau = \Delta t$.

În cazul nivelului E_k, de lărgime ΔE_k, luînd $\Delta t = \tau_k$, conform relaţiei (1.130) se obţine

$$\Delta E_k = \hbar/\tau_k, \qquad (1.131)$$

care, în unităţi de frecvenţă devine

$$\Delta \nu_k = \Delta E_k/\mathrm{h} \sim 1/2\pi\, \tau_k\,. \qquad (1.132)$$

Este esențial faptul că mărimea $\Delta\nu$ nu depinde de ν, întrucît pentru anumiți timpi de viață τ_k și τ_i ale nivelelor E_k și E_i, care se combină, pentru $\Delta\nu_{ki}$ rezultă

$$\Delta\nu_{ki} = \Delta\,\nu_k + \Delta\,\nu_i \sim (1/2\pi)\,(1/\tau_k + 1/\tau_i). \qquad (1.133)$$

Timpul de viață putînd fi exprimat prin mărimea inversă lui B_{ki} relația (1.122), care reprezintă probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul dat, E_k, pentru toate nivelele mai joase, pentru (1.132) rezultă

$$\Delta\nu_k \sim (1/2\,\pi)\,B_k, \qquad (1.134)$$

adică lărgimea nivelului este proporțională cu probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul considerat în jos.

Pentru linia spectrală corespunzătoare tranziției de pe nivelul superior E_k pe nivelul inferior E_i, se obține

$$\Delta\nu_{ki} = \Delta\nu_k + \Delta\nu_i \sim (1/2\pi)\,(B_k + B_i), \qquad (1.135)$$

unde dacă nivelul inferior este însuși nivelul fundamental, datorită faptului că $\tau_i = \infty$ și $B_i = 0$, relația (1.135) se reduce la (1.134).

Pentru determinarea unității naturale de măsură a lărgimii nivelelor de energie și a liniilor spectrale se impune trasarea conturului liniei spectrale.

Orice oscilator amortizîndu-se după o lege exponențială, oscilația amortizată nu mai apare riguros monocromatică și poate fi reprezentată ca o suprapunere de oscilații cu frecvențe ν diferite, apropiate de frecvența ν_0, a căror amplitudini, funcții de ν, descresc odată cu creșterea mărimii $\nu - \nu_0$. Trasînd curba de distribuție a pătratelor amplitudinilor obținute (care reprezintă intensitatea $I(\nu) \sim a^2(\nu)$ funcție de frecvență se obține conturul liniei spectrale (fig. 1.27). Pătratul amplitudinii $a^2(\nu)$, exprimat în funcție de frecvență, este dat de relația

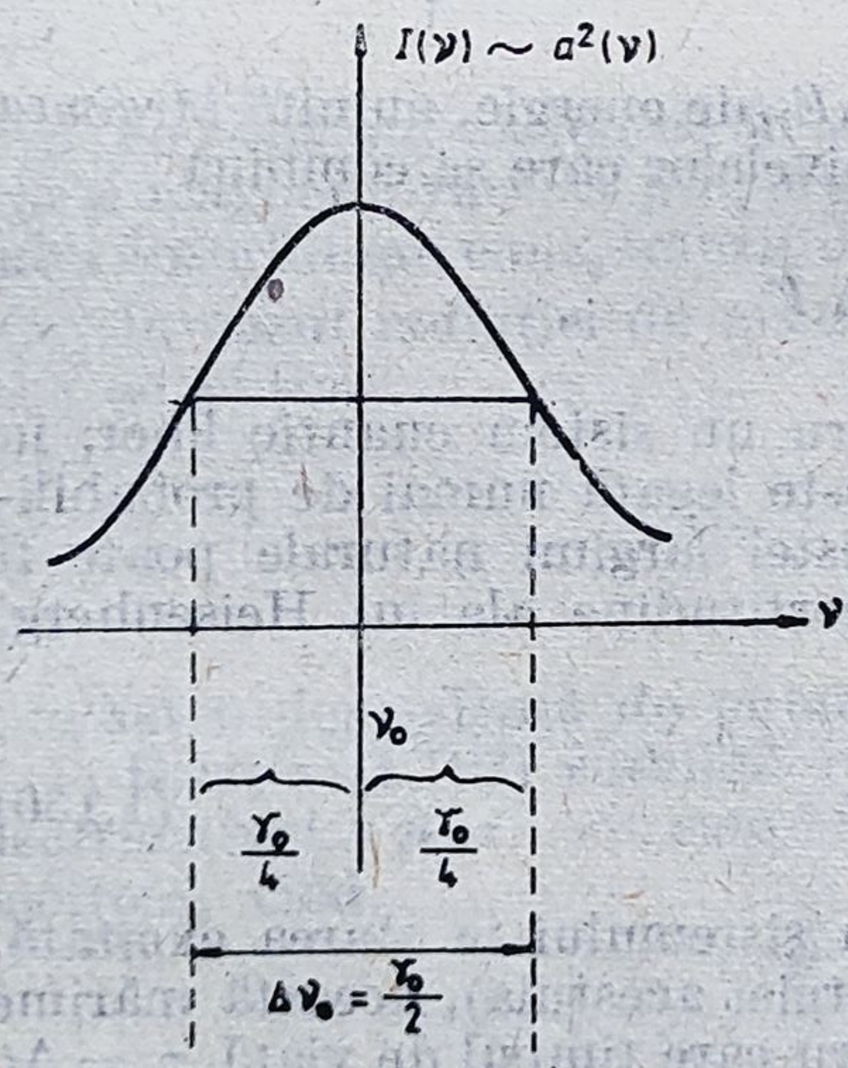


Fig. 1.27. — Conturul liniei spectrale.

$$a^2(\nu) = I(\nu) = \\ = [a^2(\nu_0)(\gamma_0/2)^2]\,/[4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_0/2)^2], \qquad (1.136)$$

unde $a(\nu_0)$ este amplitudinea maximă corespunzătoare frecvenței $\nu = \nu_0$, iar γ_0 este coeficientul de amortizare, caracterizînd din punct de vedere cuantic probabilitatea tranziției spontane cu frecvența $\nu = (E_k - E_i)/h$ și este dat de relația

$$\gamma_0 = B_0 = 8\pi^2\, e^2\, \nu^2/3 m_0\, c^3. \qquad (1.137)$$

Mărimea

$$\Delta\nu_0 = \gamma_0/2\pi = B_0/2\pi, \qquad (1.138)$$

ce este în perfect acord cu relaţia (1.134), caracterizează *lărgimea liniei spectrale* emise, fiind numită *semilărgime*.

1.7.3. INTENSITATEA LINIILOR SPECTRALE. SPECTRE

1.7.3.1. INTENSITATEA LINIILOR SPECTRALE

Neglijînd fenomenul de autoabsorbţie şi de difuzie a radiaţiilor în elementul de volum al sursei care emite radiaţii, se poate preciza că intensitatea liniilor spectrale I, în cazul sistemelor atomice, va fi proporţională cu puterea radiaţiei, respectiv a energiei emise în unitatea de timp. Luînd în considerare numai tranziţiile spontane al căror număr în intervalul de timp $\mathrm{d}t$ este dat de relaţia (1.115), ţinînd seama de valoarea coeficientului emisiei spontane (1.123) şi determinat de faptul că pentru fiecare radiaţie emisă spontan în tranziţia $k \to i$ corespunde fotonul de energie $h\nu_{ki}$, pentru energia emisă spontan va rezulta

$$\mathrm{d}E_{ki} = N_k B_{ki} h\nu_{ki} \mathrm{d}t = N_k (64\pi^4 \nu_{ki}^4 / 3c^3) |\boldsymbol{p}_{ki}|^2 \mathrm{d}t. \quad (1.139)$$

Considerînd pentru coeficientul de proporţionalitate dintre intensitatea liniei spectrale, I_{ki}, şi puterea radiaţiilor emise, P_{ki}, o valoare egală cu unitatea, rezultă

$$I_{ki} = P_{ki} = \mathrm{d}E_{ki}/\mathrm{d}t = N_k B_{ki} h\nu_{ki} = N_k (64\pi^4 \nu_{ki}^4 / 3c^3) |\boldsymbol{p}_{ki}|^2. \quad (1.140)$$

În cazul liniilor spectrale de lărgime finită, intensitatea radiaţiilor emise pe întreg intervalul spectral acoperit de linia spectrală poartă denumirea de puterea integrală a radiaţiei emise.

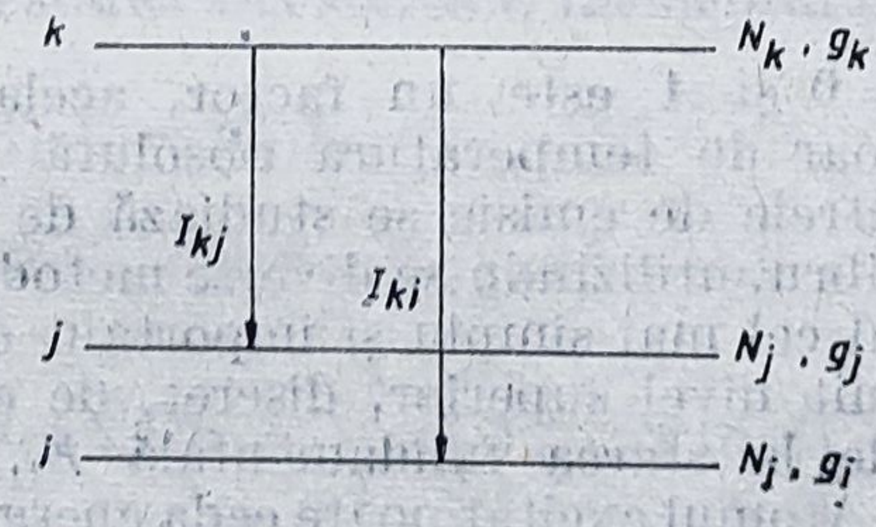


Fig. 1.28. — Intensităţile liniilor spectrale.

În cazul a două linii spectrale, care sînt rezultatul trecerii sistemelor atomice dintr-o stare energetică superioară, k, în două stări energetice, de energie mai mică, j şi i (fig. 1.28), raportul intensităţilor celor două linii spectrale, conform relaţiei (1.140) poate fi scris sub forma

$$\frac{I_{kj}}{I_{ki}} = \frac{B_{kj}}{B_{ki}} \cdot \frac{\nu_{kj}}{\nu_{ki}} = \frac{\nu_{kj}^4}{\nu_{ki}^4} \cdot \frac{|\boldsymbol{p}_{kj}|^2}{|\boldsymbol{p}_{ki}|^2}. \quad (1.141)$$

Se observă că raportul intensităţlor celor două linii spectrale depinde, fie de rapoartele probabilităţilor de tranziţie pentru emisie şi al frecvenţelor radiaţiilor emise, fie de rapoartele pătratelor momentelor de dipol electric şi al frecvenţelor emise la puterea a patra.

1.7.3.2. SPECTRE

Totalitatea liniilor spectrale rezultate în urma tranzițiilor efectuate între nivelele energetice ale unui sistem atomic poartă denumirea de *spectru*. Atomului de hidrogen și chiar pentru atomii mai complicați, caracteristice sînt *spectrele discrete*, formate din linii spectrale izolate și care sînt numite *spectre de linii*. Odată cu creșterea numărului electronilor din atom se complică și spectrul lui, se mărește numărul liniilor spectrale, regularitățile din spectru devin mai puțin evidente și interpretarea spectrului devine din ce în ce mai dificilă. Pentru cele mai simple molecule sînt caracteristice *spectrele de benzi discrete*, formate din benzi, mai mult sau mai puțin înguste, cu o structură de linii complicată. Moleculele complexe dau spectre formate de benzi continue foarte largi, care nu mai prezintă o structură de linii.

Spectrele pot fi caracterizate și funcție de sensul în care se face tranziția între nivelele energetice. Tranziția de pe un nivel energetic inferior pe un altul superior avînd loc cu creșterea energiei, care se realizează prin absorbția unei cuante de energie, dă naștere *spectrului de absorbție* care reprezintă totalitatea tranzițiilor (radiative) de pe nivelele inferioare pe nivelele superioare ale sistemului atomic. În mod analog tranziția de pe nivelele superioare pe cele inferioare avînd loc cu o micșorare a energiei, deci cu emisia unei cuante ($h\nu$) generează *spectrele de emisie*. Fiecare tranziție prezintă atît o frecvență caracteristică $\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h$ cît și o probabilitate de tranziție, respectiv probabilitatea absorbției și probabilitatea emisiei.

Spectrele de absorbție se studiază, de obicei, la o temperatură la care în substanța studiată are loc echilibrul termodinamic, cînd populația nivelelor descrește cu energia conform legii lui Maxwell—Boltzmann

$$n_i = g_i\, n_0 A \exp(-E_i/kT), \tag{1.142}$$

unde $E_0 = 0$ și A este un factor, același pentru toate nivelele, care depinde doar de temperatura absolută T.

Spectrele de emisie se studiază de cele mai multe ori în condițiile de neechilibru, utilizîndu-se diverse metode de excitare : optice și electrice.

Cazul cel mai simplu și important de excitare optică este excitarea unui anumit nivel superior, discret, de energie E_i al unui atom de gaz, pornind de la starea fundamentală E_1, prin absorbția fotonului $h\nu = E_i - E_1$. Atomul excitat poate ceda energia sa de excitare în două moduri : pe calea emisiei unui foton, adică printr-o tranziție radiativă și pe calea pierderii energiei de excitație prin ciocnire cu o altă particulă, adică printr-o tranziție neradiativă. Dacă atomul revine în starea fundamentală emițînd fotonul $h\nu$, de aceeași frecvență ν cu cea a fotonului absorbit, avem de a face cu o emisie de rezonanță, iar radiația corespunzătoare poartă denumirea de *radiație de rezonanță*.

În cazul cînd are loc excitarea optică a unui nivel de pe care sînt posibile tranziții nu numai înapoi pe nivelul fundamental ci și pe alte nivele de energie mai joasă ca a celui excitat, în afară de emisia de rezonanță se observă și o emisie cu frecvențe mai mici decît frecvența liniei de rezonanță. Studiul unei asemenea emisii de nerezonanță a atomilor, în cazul excitării lor optice, permite să se verifice direct valabilitatea schemelor nivelelor de energie.

Din punct de vedere al structurii materiei prezintă importanţă spectroscopia după proprietăţile sistemelor atomice care dau spectre. Se disting astfel:

Spectroscopia nucleară ce studiază nivelele de energie ale nucleelor atomice şi tranziţiile dintre aceste nivele. În prezenta lucrare această spectroscopie nu va fi tratată, ea deosebindu-se esenţial de celelalte tipuri de spectroscopii.

Spectroscopia atomică care studiază nivelele electronice de energie ale atomilor şi tranziţiile dintre ele. În cadrul ei se manifestă clar eficacitatea metodelor generale ale spectroscopiei în vederea studierii structurii materiei.

Spectroscopia moleculară care studiază nivelele energetice datorate interacţiilor magnetice, vibraţiilor şi rotaţiilor moleculelor şi tranziţiile dintre ele.

Spectroscopia sistemelor condensate a cristalelor, a corpurilor amorfe şi a lichidelor, studiază nivelele de energie ale acestor sisteme complicate, cum şi tranziţiile dintre ele. Această spectroscopie este strîns legată de spectroscopia atomică şi mai ales de cea moleculară.

1.7.4. REGULI DE SELECŢIE

1.7.4.1. REGULI DE SELECŢIE PENTRU TRANZIŢIA DE DIPOL ELECTRIC

Conform relaţiei (1.104) tranziţiile de dipol electric pentru care $p_{ki} \neq 0$ sînt tranziţii permise, în timp ce tranziţiile pentru care $p_{ki} = 0$ sînt tranziţii interzise, probabilitatea lor fiind nulă. Regulile care definesc tranziţiile permise se numesc reguli de selecţie şi ele se stabilesc pentru fiecare număr cuantic în parte.

Pentru numărul cuantic magnetic, m, regulile de selecţie se stabilesc considerînd o tranziţie de la starea k la starea i. Elementul de matrice de dipol este

$$p_{ki} = p_{ki}^{(x)} \mathbf{1}_x + p_{ki}^{(y)} \mathbf{1}_y + p_{ki}^{(z)} \mathbf{1}_z , \tag{1.143}$$

ale cărui componente după axele de coordonate au valorile:

$$\left.\begin{aligned} p_{ki}^{(x)} &= < \Psi_k^0 | - ex | \Psi_i^0 > = - e \int \Psi_k^* \, x \, \Psi_i \, \mathrm{d}\tau \\ p_{ki}^{(y)} &= < \Psi_k^0 | - ey | \Psi_i^0 > = - e \int \Psi_k^* \, y \, \Psi_i \mathrm{d}\tau \\ p_{ki}^{(z)} &= < \Psi_k^0 | - ez | \Psi_i^0 > = - e \int \Psi_k^* \, z \, \Psi_i \, \mathrm{d}\tau \end{aligned}\right| , \tag{1.144}$$

unde integralele din membrii ultimi dau reprezentarea Schrödinger în coordonatele rectangulare, a produselor scalare.

Dacă toate aceste trei componente sînt nule, nu se efectuează nici o tranziţie, adică acestea sînt interzise. Atomul emite sau absoarbe radiaţii numai dacă cel puţin una din componente este diferită de zero. Dato-

rită ortogonalității funcțiilor de undă numărul tranzițiilor este limitat, astfel că nu orice trecere de la un nivel de energie la altul este posibilă și nu oricare din termenii spectrali se pot combina între ei.

Ținînd seama că în cîmpul central al atomului funcțiile de undă sînt ;

$$\Psi_k^* = |\Psi_k| \exp(-im_k\varphi) \text{ și } \Psi_i = |\Psi_i| \exp(im_i\varphi) \qquad (1.145)$$

și trecînd la coordonate sferice, relațiile (1.144) devin

$$p_{ki}^{(x)} = -\frac{e}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{r}|\Psi_k||\Psi_i| r^3 \,\mathrm{d}r \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi}[\exp i(m_i - m_k + 1)\varphi -$$

$$- \exp i(m_i - m_k - 1)\varphi]\,\mathrm{d}\varphi \qquad (1.146)$$

. . . . . .

Deoarece nu interesează decît condițiile pentru care, în funcție de variația lui m, componentele p_{ki} sînt diferite de zero, acestea vor fi scrise și analizate separat, rezultînd :

$$\left.\begin{aligned} p_{ki}^{(x)} &\sim \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}[\exp i(m_i - m_k + 1)\varphi - \exp i(m_i - m_k - 1)\varphi]\,\mathrm{d}\varphi \\ p_{ki}^{(y)} &\sim \frac{1}{2i}\int_0^{2\pi}[\exp i(m_i - m_k + 1)\varphi - \exp i(m_i - m_k - 1)\varphi]\,\mathrm{d}\varphi \\ p_{ki}^{(z)} &\sim \int_0^{2\pi}\exp i(m_i - m_k)\varphi\,\mathrm{d}\varphi \end{aligned}\right\} \qquad (1.147)$$

în care m_k și m_i sînt numerele cuantice magnetice ale stărilor k și i.

$$\text{Deoarece } \int_0^{2\pi}\exp(i\alpha\varphi)\,\mathrm{d}\varphi = \begin{cases} 0, & \alpha \neq 0 \\ 2\pi, & \alpha = 0 \end{cases}, \qquad (1.148)$$

rezultă

$$\left.\begin{aligned} p_{ki}^{(x)} &\neq 0 \\ p_{ki}^{(y)} &\neq 0 \end{aligned}\right\} \text{ dacă } \begin{cases} m_i - m_k + 1 = 0 \\ m_i - m_k - 1 = 0 \end{cases}$$

$$p_{ki}^{(z)} \neq 0 \quad \text{dacă} \quad m_i - m_k = 0 \qquad (1.149)$$

Din analiza acestor rezultate reiese că primele două componente diferă de zero cînd $m_i - m_k = \pm 1$, iar a treia componentă diferă de zero cînd $m_k = m_i$. Rezultă astfel imediat, regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic.

$$\Delta m = 0, \pm 1, \qquad (1.150)$$

adică se realizează numai acele tranziții pentru care diferența dintre numerele cuantice magnetice este zero sau egală cu ± 1.

Discuţia integralelor în θ, ce definesc numărul cuantic orbital l, şi în r, ce definesc numărul cuantic principal n, este însă mai complicată. Integralele în θ sînt permanent nule în afară de cazul cînd pentru numărul cuantic orbital al electronului este îndeplinită condiţia

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1. \tag{1.151}$$

Această condiţie rezultă, de altfel, şi foarte simplu. Deoarece numărul cuantic magnetic, conform condiţiei (1.150), nu poate varia decît cu ± 1, înseamnă că valoarea maximă pentru m, care este egală cu $\pm l$, nu poate, de asemenea, varia decît cu ± 1 şi evident această regulă se aplică şi lui l. În ceea ce priveşte condiţia ca tranziţia $\Delta l = 0$ să fie interzisă, rezultă din aceea că momentul cinetic fiind determinat de numărul cuantic l, pentru o tranziţie $\Delta l = 0$ paritatea funcţiei de undă nu se schimbă şi deci Ψ_k şi Ψ_i ar trebui să aibă aceeaşi paritate. Aceasta impune ca funcţia

$$\Psi_k^* x \Psi_i = -\Psi_k^* (-x) \Psi_i \tag{1.152}$$

să fie impară şi deoarece integrala ei de la $-\infty$ la $+\infty$ este nulă, se obţine

$$p_{ki}^{(x)} = p_{ki}^{(y)} = p_{ki}^{(z)} = 0. \tag{1.153}$$

Rezultă astfel că regula de selecţie pentru numărul cuantic orbital l impune

$$\Delta l = \pm 1. \tag{1.154}$$

În ceea ce priveşte integralele în r acestea nu se anulează niciodată, astfel că $\Delta n = n_i - n_k$ poate lua orice valori, adică pentru numărul cuantic principal nu există reguli de selecţie.

Pe lîngă indicarea precisă a tranziţiilor admisibile, ca o consecinţă firească a condiţiilor de ortogonalitate, mecanica cuantică oferă posibilitatea de a se prevedea şi eventualele stări de polarizare. Astfel, dacă din cele 3 componente ale lui p, relaţia (1.147), una este finită şi două sînt nule, ceea ce corespunde la $\Delta m = 0$, oscilaţia emisă este polarizată liniar, iar dacă două componente sînt egale şi diferite de zero, cea de a treia fiind nulă, ceea ce corespunde condiţiei $\Delta m = \pm 1$, oscilaţia emisă este polarizată circular. Acest rezultat teoretic este confirmat de studiul despicării Zeeman a nivelelor de energie în cîmpul magnetic.

Regulile de selecţie sînt legate, în primul rînd, de proprietăţile de simetrie ale sistemului. Cunoscînd simetria unui sistem şi tipurile de simetrie ale nivelelor, se pot găsi regulile de selecţie pentru tipul dat de radiaţie (de dipol electric sau magnetic sau de cvadripol), întrucît acestea depind de comportarea momentului de tranziţie a sistemului faţă de operaţia de simetrie şi tipurile de simtreie ale nivelelor E_k şi E_i, între care se realizează tranziţia; dacă componenta momentului de tranziţie considerat nu-şi schimbă semnul la o operaţie de simterie, sînt permise tranziţiile corespunzătoare dintre nivelele cu acelaşi tip de simetrie, în caz contrar sînt permise tranziţiile corespunzătoare dintre nivelele tipurilor de simetrie opuse. Deosebit de importantă este regula de selecţie pentru grupul de

oglindiri în raport cu centrul. Deoarece momentul de dipol electric, $\boldsymbol{p}$, își schimbă semnul cu ocazia inversiunii, iar momentul de dipol magnetic, $\boldsymbol{\mu}$, și cel de cvadripol, Q, nu și-l schimbă, în cazul radiației de dipol electric nivelele pare se combină cu cele impare, iar în cazul radiației de dipol magnetic și de cvadripol se combină cele pare cu pare și cele impare cu impare. Introducînd notația $<+>$ pentru cele pare și $<->$ pentru cele impare, se poate scrie:

radiația de dipol electric $<+> \leftrightarrow <->$,

radiația de dipol magnetic $<+> \leftrightarrow <+>$,

radiația de cvadripol $<-> \leftrightarrow <->$.

Regula de selecție de mai sus are un caracter alternativ: tranzițiile permise pentru radiația de dipol electric sînt interzise pentru radiațiile de dipol magnetic și cvadripol și invers. Împărțirea nivelelor de energie în pare și impare este valabilă pentru toți atomii, deoarece aceștia prezintă totdeauna un centru de simetrie, nucleul și de aceea pentru atomi, radiația de dipol magnetic și cvadripol se obține cînd radiația de dipol electric este interzisă. Aceasta este valabil și pentru molecule a căror configurație de echilibru are un centru de simetrie.

1.7.4.2. REGULI DE SELECȚIE PENTRU MOMENTUL CINETIC J ȘI PROIECȚIILE LUI

În spectroscopia moleculară o importanță deosebită o au regulile de selecție care se referă la numerele cuantice J și m_J, ce caracterizează momentul cinetic al moleculei și respectiv proiecția acestui moment pe o axă arbitrară. Aceste reguli sînt legate de simetria sferică și simetria axială a sistemului considerat. Pentru radiația de dipol electric și dipol magnetic, regulile de selecție sînt aceleași.

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ și } \Delta m_J = 0, \pm 1 \tag{1.155}$$

și arată că atît J cît și m_J pot varia cu zero sau ± 1. Pentru radiația de cvadripol sînt posibile și variații ale lui J și m_J cu ± 2 și regulile de selecție devin

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ și } \Delta m_J = 0, \pm 1, \pm 2. \tag{1.156}$$

Sensul fizic al acestor reguli de selecție constă în conservarea momentului cinetic pentru sistemul „moleculă-foton". În cazul tranzițiilor de dipol electric și magnetic are loc emisia sau absorbția fotonului cu un moment cinetic egal cu 1, iar în cazul tranzițiilor de cvadripol momentul cinetic al fotonului absorbit sau emis este egal cu 2.

Dacă se admite că momentele cinetice ale moleculei aflată în stările energetice de bază și excitată sînt egale cu $\boldsymbol{L}_i$, respectiv $\boldsymbol{L}_k$, iar momentul cinetic al fotonului este $\boldsymbol{l}$, valorile $\Delta J = 0, \pm 1$ și $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, rezultate în procesele de absorbție și emisie depind și de orientarea relativă a momentelor $\boldsymbol{L}$ și $\boldsymbol{l}$ (fig. 1.29).

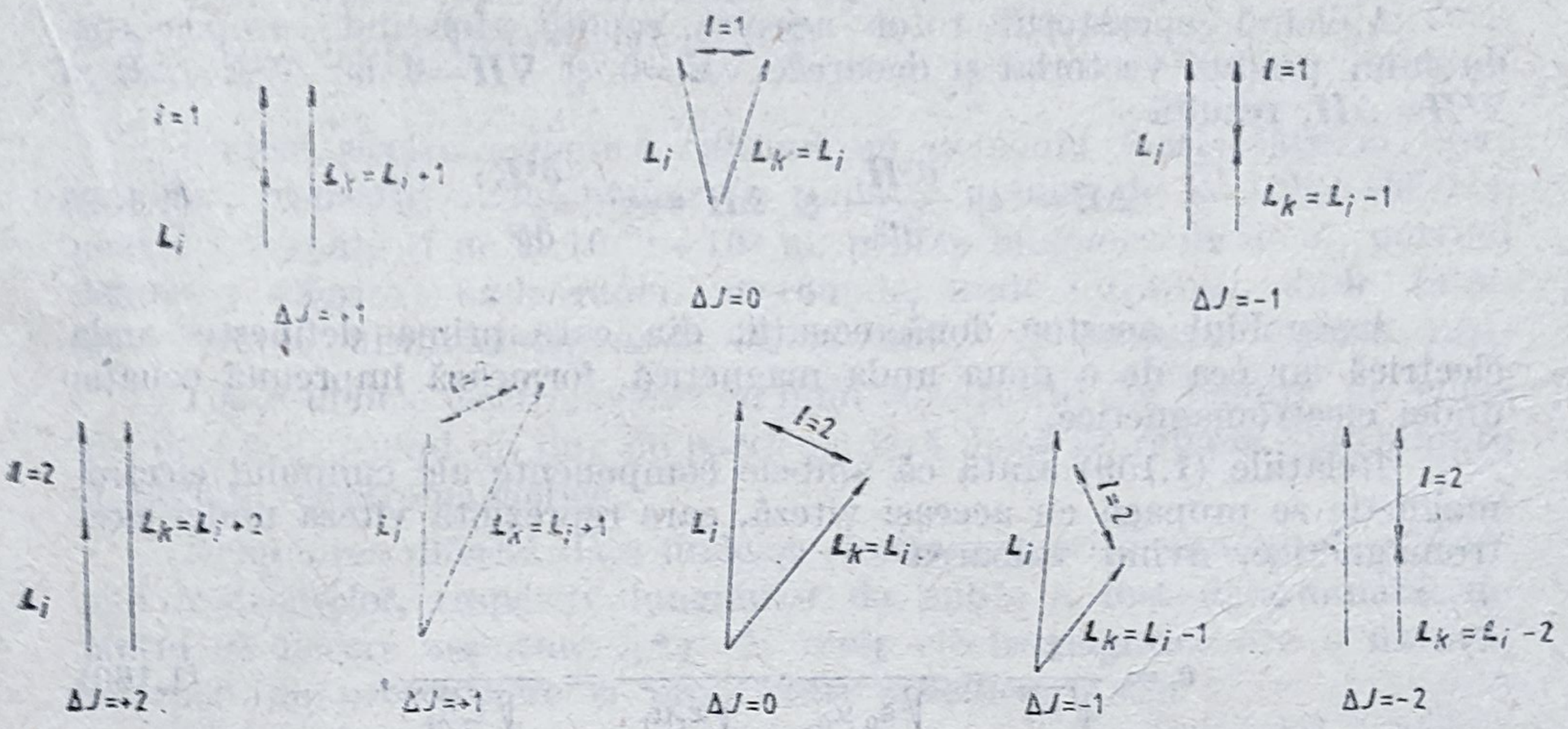


Fig. 1.29. — Regulile de selecție ale momentului cinetic J al moleculei și ale proiecției acestui moment pe o axă arbitrară.

Din aceste reprezentări rezultă reguli de selecție suplimentare:

— radiația de dipol electric și magnetic $J=0 \leftrightarrow J=0$ interzisă deoarece variația $L_i - L_i$ este nulă

— radiația de cvadripol
$$\begin{cases} J = 0 \leftrightarrow J = 0 \\ J = 1/2 \leftrightarrow J = 1/2 \\ J = 0 \leftrightarrow J = 1. \end{cases} \quad (1.157)$$

1.8. UNDE ELECTROMAGNETICE

1.8.1. ECUAȚIILE UNDELOR ELECTROMAGNETICE

Orice cîmp electromagnetic, care variază periodic, în procesul de propagare constituie o undă, numită undă electromagnetică.

Considerînd că propagarea celor două componente ale cîmpului electromagnetic are loc într-un mediu omogen, izotrop și fără distribuție volumică de sarcină [adică $\varepsilon=\text{const}$, $\mu=\text{const}$, (mediu izotrop și omogen) și $\rho=0$ (mediu fără distribuție volumetrică de sarcină electrică), ceea ce implică $j=0$], ecuațiile Maxwell—Ampère și Maxwell—Faraday, din care se determină ecuațiile ce definesc unda electromagnetică, devin de forma:

$$\left.\begin{aligned} \nabla \times \boldsymbol{H} \equiv \operatorname{rot} \boldsymbol{H} = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}, \text{ deoarece } \boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E} \\ \nabla \times \boldsymbol{E} \equiv \operatorname{rot} \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = -\mu \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}, \text{ deoarece } \boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H}. \end{aligned}\right\} \quad (1.158)$$

Aplicînd operatorul rotor acestor ecuații, folosind proprietatea dublului produs vectorial și deoarece $\nabla \boldsymbol{E}=0$ și $\nabla \boldsymbol{H}=0$ iar $\nabla^2 \boldsymbol{E}=\Delta \boldsymbol{E}$ și $\nabla^2 \boldsymbol{H}=\Delta \boldsymbol{H}$, rezultă

$$\Delta \boldsymbol{E}= \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}}{\partial t^2} \quad \text{și} \quad \Delta \boldsymbol{H} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} . \tag{1.159}$$

Ansamblul acestor două ecuații, din care prima definește unda electrică iar cea de a doua unda magnetică, formează împreună ecuația undei electromagnetice.

Relațiile (1.159) arată că ambele componente ale cîmpului electromagnetic se propagă cu aceeași viteză, care reprezintă viteza undei electromagnetice, avînd valoarea

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}, \tag{1.160}$$

unde $1/\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0}=c=3 \cdot 10\ \mathrm{ms}^{-1}$ reprezintă valoarea vitezei luminii în vid și arată că în vid undele se propagă cu viteza luminii, ceea ce permite a se considera că undele luminoase sînt de natură electromagnetică.

În cazul undelor electromagnetice plane vectorii cîmp electric $\boldsymbol{E}$ și cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$, fiecare separat, au aceeași valoare în toate punctele oricărui plan perpendicular pe direcția de propagare a undei, fiind perpendiculari atît între ei cît și pe direcția de propagare a undei. Unda electromagnetică este deci o undă transversală a cărei componente se propagă conform figurii 1.30 și sînt legate între ele prin relația

$$E/H = \sqrt{\mu/\varepsilon}. \tag{1.161}$$

În procesul de propagare unda electromegnetică efectuează un transport de energie, a cărei densitate are valoarea

$$w = (1/2)(\varepsilon E^2 + \mu H^2) = EH. \tag{1.162}$$

Considerațiile teoretice ale lui Maxwell, privind natura și viteza de propagare a undelor electromagnetice, au fost confirmate experiemntal de către Hertz, care a reușit să producă și să detecteze undele electromagnetice.

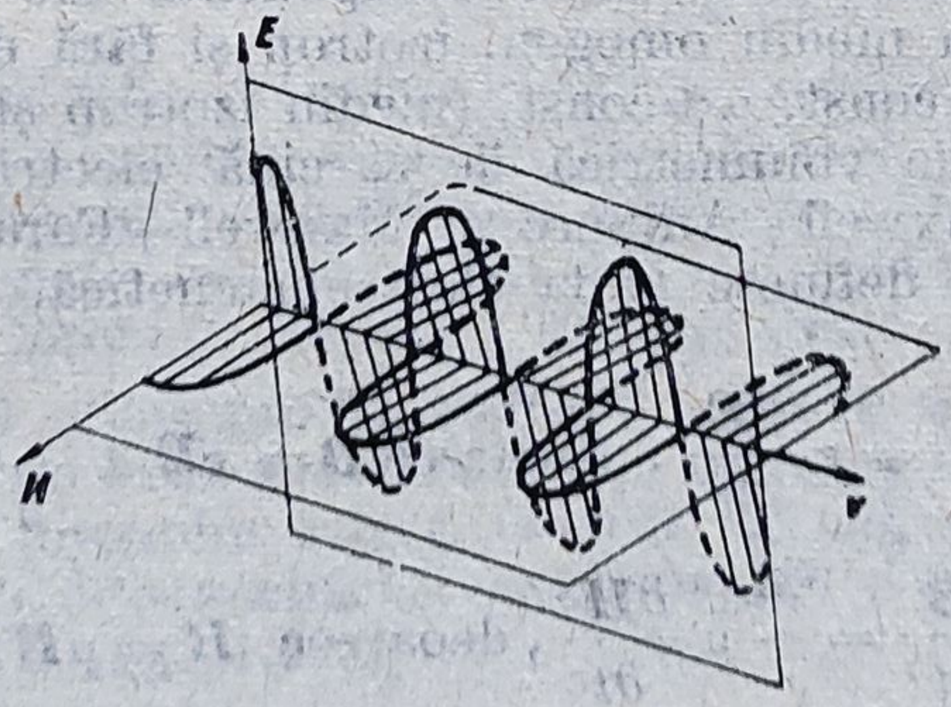


Fig. 1.30. — Propagarea componentelor E și H ale undei electromagnetice.

1.8.2. CLASIFICAREA, PRODUCEREA ȘI NATURA UNDELOR ELECTROMAGNETICE

Undele electromagnetice cuprind un domeniu foarte larg al frecvențelor, respectiv al lungimilor de undă și anume de la $10^{22} \div 10^{6}$ Hz, pentru frecvență și de la $10^{-14} \div 10^{3}$ m, pentru lungimea de undă, purtînd denumiri diferite: unde radio, microunde, unde infraroșii, unde luminoase, unde ultraviolete, unde X și unde γ, conform figurii 1.31.

Toate undele electromagnetice fiind consitutite din cuante de energie, deci constituind un flux de particule fără masă de repaus, sînt numite și radiații electromagnetice.

Denumirea diferită dată undelor electromagnetice, funcție de domeniul frecvențelor, respectiv lungimilor de undă, a fost determinată de faptul că fiecare asemenea grup de unde electromagntice are o natură, un mod de proceducere și proptietăți specifice. Astfel:

— *Undele radio*, numite și unde hertziene, cuprinse îngr-un domemeniu al lungimilor de undă $3 \cdot 10^{4} \div 3 \cdot 10^{-1}$ m, sînt generate de circuite oscilante deschise, alimentate de generatori de oscilații electromagnetice (cu tuburi electronice, tranzistorii sau circuite integrate) de tip LC — pentru lungimile de undă mici — și tip RC — pentru lungimile de undă mari. Undele electromagnetice iau naștere din mișcarea oscilatorie a electronilor de conducție în circuitul oscilant. Undele radio se folosesc în radiocomunicații, fiind împărțite în unde lungi (30 km $\div$ 750 m); unde medii (750 m $\div$ 50 m), unde scurte (50 m $\div$ 10 m) și unde ultrascurte (10 m $\div$ 30 cm).

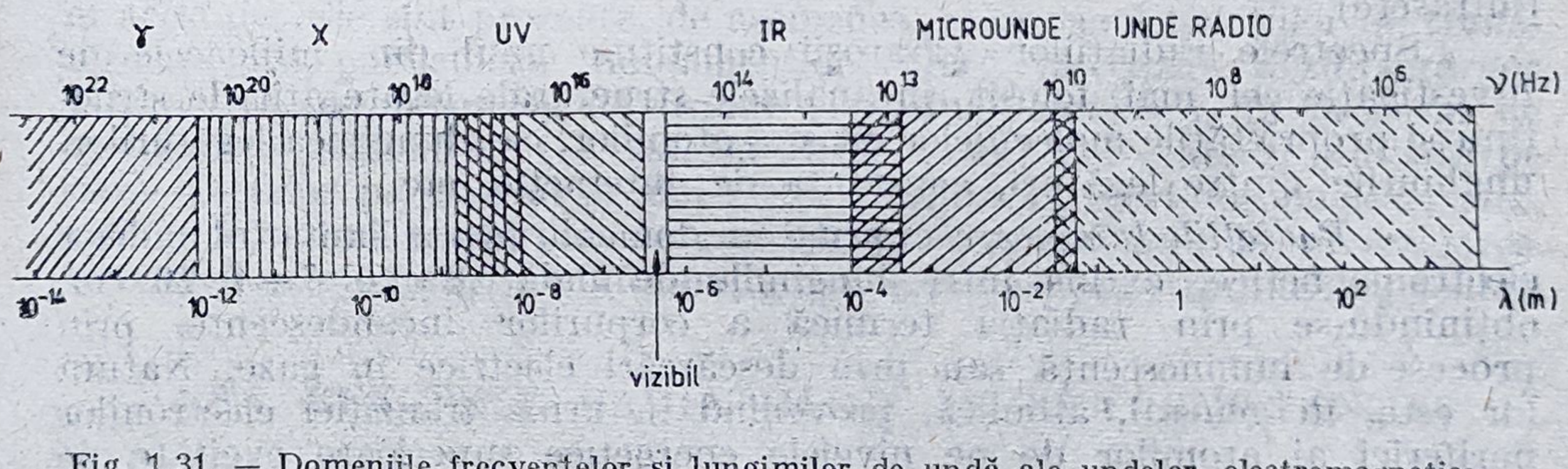


Fig. 1.31. — Domeniile frecvențelor și lungimilor de undă ale undelor electromagnetice.

— *Microundele*, cuprinse într-un domeniu al lungimilor de undă $3 \cdot 10^{-1}$ m $\div 10^{-3}$ m, sînt generate de instalații electronice ce utilizează tuburi electronice speciale, de tip klistron sau a unor dispozitive semiconductoare speciale ca dioda tunel, dioda varactor, dioda Gunn sau dioda IMPATT, prevăzute cu circuite electronice speciale de tipul cavităților rezonante. În prezent pentru obținere unor fascicule de microunde cu o monocromaticitate cît mai perfectă, deci o mare stabilitate a frecvenței, se utilizează dispozitivele cuantice din categoria maserilor, la care generarea microundelor rezultă din tranzițiile stimulate efectuate de sistemele

atomice sau moleculare între o stare excitată și starea fundamentală. Ca substanțe active se folosesc curent fascicule moleculare de amoniac sau fascicule atomice de hidrogen, sodiu, cesiu ș.a. Microundele se utilizează atît în radiolocație cît și în analiza structurală privind structura și proprietățile atomilor, moleculelor și a plasmei în sistem de gaz ionizat. Se subîmpart în unde decimetrice, centrimetrice și milimetrice.

— *Radiația infraroșie* cuprinde domeniul de lungimi de undă situat între $10^{-3} \div 7{,}8 \cdot 10^{-7}$ m ($3 \cdot 10^{11} \div 4 \cdot 10^{14}$ Hz). Izvoarele obișnuite de radiații infraroșii fiind corpurile încălzite intensitatea lor este foarte slabă la temperaturi mici. La temperaturi mai înalte, cînd energia emisă crește, radiația de intensitate maximă se deplasează către lungimile de undă mici, astfel că radiațiile infraroșii tot nu ajung să capete o intensitate mare.

Radiațiile infraroșii pot fi obținute atît pe cale electrică, prin utilizarea oscilațiilor unor oscilatori de dimensiuni mici, ca pulbere de fier sau coloizi metalici, cu care s-a realizat oscilatorul în masă coloidal ce a permis să se coboare lungimea de undă a undelor electromagnetice, ealizate experimental, de la limita inferioară a microundelor (10^{-3} m) rla lungimi de undă de ordinul 10^{-6} m, cît și prin emisia corpurilor incandescente — cum sînt becurile Auer sau lămpile cu vapori de mercur, cînd s-au obținut radiații peste limita superioară a domeniului vizibil ($7{,}8 \cdot 10^{-7}$ m) ajungîndu-se la lungimi de undă de ordinul $3 \cdot 10^{-4}$ m. Posibilitatea obținerii undelor infraroșii prin aceste două metode distincte a permis stabilirea și pe cale experimentală, a naturii electromagnetice a radiațiilor infraroșii, deci a radiației termice în general.

Radiațiile infraroșii sînt generate fie în tranzițiile energetice efectuate de atomii ce constituie molecula în procesul vibrației lor în moleculă, fie în tranzițiile efectuate de electronii periferici ai atomilor pe nivelele plasate de la stratul *M* în sus. În prezent se obțin fascicule de radiații infraroșii și cu dispozitivele cuantice din categoria laserilor cu infraroșii (infrasere).

Spectrele radiațiilor infraroșii constituie unul din mijloacele de investigație cel mai folosit în analizele structurale legate atît de structura și proprietățile moleculelor cît și a atomilor, ca : lungimea legăturilor, unghiurile dintre legături, constanta de interacție etc.

— *Radiațiile luminoase* cuprind un domeniu foarte limitat al undelor electromagnetice, extins între lungimile de undă $7{,}8 \cdot 10^{-7} \div 4 \cdot 10^{-7}$ m, obținîndu-se prin radiația termică a corpurilor incandescente, prin procese de luminescență sau prin descărcări electrice în gaze. Natura lor este, în general, atomică, provenind în urma tranziției electronilor periferici ai atomilor de pe nivelele energetice superioare excitate pe nivelele păturii *L*. Se obțin radiații luminoase și în cazul spectrelor moleculare electronice, întrucît nivelele energetice corespunzătoare stărilor electronice sînt separate prin intervale de ordinul unui electronvolt, iar tranzițiile generează radiații din domeniul vizibil. În prezent fascicule luminoase cu o bună coerență spațială și temporală și o foarte bună monocromaticitate se obțin cu dispozitivele cuantice de tip laser, care pot fi cu trei sau patru nivele și se bazează pe emisia stimulată a radiațiilor emise de sistemele atomice la trecerea din starea excitată în starea fundamentală. Ca substanțe active în construirea laserilor se utilizează atît substanțe solide cît și substanțe lichide și gaze.

În studiul radiațiilor luminoase se folosește optica de sticlă. Radiațiile luminoase dau informații asupra structurii atomilor.

— *Radiațiile ultraviolete* sînt cuprinse în domeniul lungimilor de undă $3{,}8 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m} \div 6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m}$ și sînt generate de molecule și atomi, în special în procesele descărcărilor electrice în gaze, prin același mecanism ca și radiațiile luminoase, de această dată tranzițiile electronilor periferici ai atomilor avînd loc de pe nivelele superioare pe nivelul fundamental *K*. Pentru detectarea și studierea radiațiilor ultraviolete se folosește o optică specială, în sensul înlocuirii sticlei cu cuarț — pentru $\lambda > 1{,}8 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}$ și cu fluorină pentru $\lambda < 2 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}$.

— *Radiațiile X* sînt cuprinse în intervalul lungimilor de undă $6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m} \div 10^{-12}\,\mathrm{m}$, fiind produse în tuburi speciale (numite tuburi de radiații X), în care un fascicul de electroni intens accelerat bombardează un catod. Radiațiile X prezintă atît un spectru continuu, rezultat din procesul de frînare al electronilor în cîmpul electric al nucleului, cît și un spectru caracteristic, care este de natură atomică, fiind generat de tranzițiile efectuate de electronii interni ai atomilor de pe nivele energetice superioare pe nivele energetice inferioare, adică plasate mai în interiorul atomului. Lipsa de electroni de pe aceste nivele „mai interioare", pe care se efectuează tranzițiile, se datorește faptului că sub acțiunea electronilor primari, intens accelerați și care pătrund în atom, prin procese de ionizare, unii din electronii din interiorul atomului îl pot părăsi. Datorită lungimilor de undă mici, detectarea și studiul acestor radiații se face prin metode speciale, ca: efect Compton, difracția prin rețele cristaline ș.a., ele furnizînd informații asupra structurii atomilor și a stării solide.

— *Radiațiile* γ cuprind cel mai îndepărtat domeniu al lungimilor de undă și anume cel cuprins între $10^{-10}\,\mathrm{m}$ și $10^{-14}\,\mathrm{m}$. Aceste radiații sînt de natură nucleară și apar în tranzițiile energetice suferite de nuclee, ca urmare a unor reacții de transformare suferite de nucleonii componenți ai acestuia. Ele sînt prezente, de asemenea, și în cazul reacțiilor de transformare ale particulelor fundamentale, adică în cazul dezintegrărilor radioactive, a proceselor de fisiune și fuziune nucleară, în procesul de anihilare a perechii $e^- + e^+$ ș.a. Radiațiile γ sînt detectate și studiate pe baza efectelor pe care le produc: efect Compton, efect fotonuclear, etc., sau cu ajutorul contorilor de radiații γ. Sînt utilizate în investigarea structurii substanței, dînd informații, în special, asupra structurii nucleului.

1.8.3. EFECTELE RADIAȚIILOR ASUPRA SUBSTANȚEI

Sub acțiunea fluxurilor de radiații electromagnetice, care le traversează și în urma interacțiilor produse, substanța, funcție de starea de agregare în care se află, suferă modificări ale structurii și ale unor proprietăți. Astfel:

— În cazul substanțelor gazoase și ale lichidelor procesele primare care au loc constau în ionizarea sau disocierea moleculelor cu scindarea în fragmente ionizate și radicali. Ca efecte secundare pot fi considerate recombinările ionilor, care sînt mult mai rapide la lichide decît la gaze, cît și reacțiile chimice pe care le pot produce radicalii liberi, care pot duce la schimbarea compoziției substanței respective.

— În cazul substanțelor solide, pe lîngă procesele primare și secundare întîlnite la gaze și lichide — și care decurg din procesele de excitare

și ionizare — apar și altele, determinate de structura cristalină a acestora, ca: în urma ciocnirii dintre fotonii radiației electromagnetice și atomii din nodurile rețelei pot rezulta deplasări ale acestora în interstiții, ca atomi interstițiali și apariția în nodul părăsit de atom a unor vacanțe; în vecinătatea locului de impact dintre un foton și un atom al rețelei, într-o regiune redusă, denumită *vîrf*, poate avea loc o ridicare a temperaturii pînă în jur de 1 000 K, urmată de o răcire bruscă, fapt ce dă naștere unor tensiuni mecanice puternice, de unde și denumirea de *vîrf plastic*; în drumul ei prin substanță radiația electromagnetică poate produce de-a lungul traiectoriei sale o succesiune de asemenea ciocniri, cu generare de defecte, denumite *vîrf de deplasare*. Apariția unui număr mare de asemenea defecte în cazul solidelor cristaline, traversate de radiații electromagnetice, poate duce chiar la transformarea substanței din cristalină în amorfă.

Totalitatea acestor procese, rezultate din interacția radiațiilor electromagnetice cu substanța, conduc la numeroase efecte globale ca:

— Efecte termice, concretizate printr-o creștere a temperaturii substanței și se datoresc energiei cinetice primită de substanță în urma interacției cu radiația electromagnetică — regăsindu-se în aceasta sub formă de energie de agitație termică.

— Efecte chimice, specifice, mai ales, fazelor gazoasă și lichidă, cînd sub influența radiațiilor electromagnetice se pot produce: descompuneri, radializе, formări de noi compuși, formări de izomeri, polimerizări, reacții de copolimerizare și grefare de monomeri, precipitarea soluțiilor coloidale, reduceri ale unor săruri, crearea de radicali liberi, cracarea hidrocarburilor, reacții de oxidoreducere, transformări izotopice ș.a.

— Efecte luminoase și de colorare, datorate excitațiilor produse de radiații în mediile traversate sau producerii defectelor cunoscute sub denumirea de centri de culoare.

— Modificări fizice ale substanței, cînd apar modificări privind structura, proprietățile mecanice, termice, electrice, magnetice și optice. Astfel: în urma interacției radiație-substanță pot apărea intense procese de dezordonare a structurii cristaline, cu trecerea acesteia într-o stare amorfă, sau de ordonare, cînd starea amorfă poate trece în starea cristalină; se pot produce modificări ale densității substanței datorită migrării și aglomerării defectelor de structură formate; se modifică proprietățile mecanice a substanțelor, ca: duritatea, limita de curgere, alungirea, rezistența la rupere, modulul de elasticitate ș.a., în urma aglomerării defectelor generate și a interacției dintre aceste defecte; în urma apariției defectelor de structură, ceea ce antrenează însăși modificarea structurii cristaline, se modifică unele proprietăți termice ca: căldura specifică, conductibilitatea termică, care scad ș.a.; proprietățile electrice ale substanțelor conductoare, semiconductoare și izolatoare, ca: rezistența electrică, conductibilitatea electrică, fotoconductibilitatea etc. sînt puternic influențate de defectele generate de fluxul radiațiilor electromagnetice și în special al celor de tipul electron-gol; proprietățile optice sînt modificate în urma proceselor de excitare și al apariției defectelor de tipul centrelor de culoare; proprietățile magnetice, deși în general sînt mai puțin afectate de interacția radiației electromagnetice — substanță, suferă totuși unele modificări cînd interacția afectează procesul de ordonare al unităților structurale ale acesteia.

Pentru determinarea naturii defectelor produse în urma interacției radiației electromagnetice cu substanța se utilizează metode spectroscopice, rezonanța electronică paramagnetică, rezonanța magnetică nucleară, difracția prin radiații X, microscopia electronică, microscopia autoionică ș.a.

BIBLIOGRAFIE

1. Alonso, M., Finn, Ed., *Fundamental University Physics*, III, Adison-Wesley Publising Company, New York, 1969.
2. Banwell, C.N., *Fundamentales of Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1972.
3. Barow, G.M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1962.
4. Born, M., *Fizica atomică* (traducere din limba engeză), Edit. științifică, București, 1973.
5. Brand, J.C.D. and Eglington, G., *Application of Spectroscopy to Organic Chemistry*, Oldbourne Press, London, 1965.
6. Burlant, W. J., *Block and graft Polymers*, Reihold, New York, 1960.
7. Cădariu, J., *Chimie fizică* (vol. I), Edit. tehnică, București, 1967.
8. Cartmell, E., Fowles, A.W.G., *Valency and Molecular Structure* , Buller-Worts, London, 1966.
9. Champetier, G., *Chimie macromoléculaire*, I. Hermann, Paris, 1970.
10. Champetier, G., Monnerie, L., *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, 1969.
11. Chang, R., *Basic principle of Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1971.
12. Copeland, I. P., Bennet, E. W., *Elements of moderne Physics*, Oxford University Press, New York, 1961.
13. Drăgulescu, C., Petrovici, E., *Introducere în chimia anorganică modernă*, Edit. Facla, Timișoara, 1973.
14. Durrant, J. P. and Durrant, G., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, (ed. II), Longman. London 1972.
15. Eliașevici, A. M., *Spectroscopia atomică și moleculară* (traducere din limba rusă), Edit. Academiei, București, 1966.
16. Erdey-Gruz, T., Schay, G., *Chimie fizică teoretică* (traducere din limba maghiară), Edit. tehnică, București, 1957—58.
17. Feymann, R., *Fizică modernă* (traducere din limba engleză) III, Edit. tehnică. București, 1970.
18. Flügge, S., *Handbuch der Physik*, IV, Springer Verlag, Berlin, 1962.
19. Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Edit. Academiei, București, 1960.
20. Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Edit. științifică, București, 1974.
21. Hendrickson, B.J., Gram, J.D., Hammond, S. G., *Chimie organică* (traducere din limba engleză), Edit. științifică și enciclopedică, București. 1976.
22. Ivin, J. K., *Structural Studies of Macromolecules by spectroscopic Methodes*, Wiley, New York, 1976.
23. Kline, M. G., *Analitical Chemistry of Polymers*, I, II, III (ediție în limba rusă), Mir. Moscova, 1863—1866.
24. Kondratiev, N. V., *Structura atomilor și moleculelor* (traducere din limba rusă), Edit. didactică și pedagogică, București, 1967.
25. Korșak, V.V., *Progrese în chimia polimerilor*, Edit. științifică, București, 1968.
26. Lealikov, S. I., *Metode fizico-chimice de analiză* (traducere din limba rusă), Edit. didactică și pedagogică, București, 1963.
27. Luca, E., *Elemente de fizică modernă*, I și II, Edit. Junimea, Iași, 1974—1976.
28. Luca, E., Ciubotariu, C., Zet, Gh., Păduraru, A., *Fizică generală*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1981.
29. Luca, A., *Chimie anorganică*, vol. I și II, Lit. Inst. Pol. Iași, 1976.
30. Moisil, G., *Fizica pentru ingineri*, II, Edit. tehnică, București, 1968.
31. Montel, G., Lattes, A., *Introduction à la chimie structurale*, Dunod, Paris, 1969.
32. Murgulescu, G.I., Sahini, E. V., *Introducere în chimia fizică*, vol. 2, *Structura și proprietățile moleculelor*, Edit. Academiei, 1978.
33. Nenițescu, C., *Chimie generală*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1972.
34. Niac, G., Schönberger, E., *Chimie fizică*, III, Edit. tehnică, București, 1970.
35. Nussbaum, A., *Electromagnetic and quantum Properties of Mateerials*, Pretince-Hall, Englewood Cliffs, 1966.

36. Oniciu, L., Zsakó, I., *Chimie fizică*, II, Edit. tehnică, București, 1968.
37. Petrescu, V., Luca, E., Alăzăroaie, E., *Contribuții la stabilirea identității undelor electromagnetice cu radiațiile infraroșii*, St. cerc. fizică, **II**, *1–2* (1951).
38. Rabek, F. J., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley, New York, 1980.
39. Semenescu, G., Rîpeanu, S., Magda, T., *Fizică atomică și nucleară*, Edit. tehnică, București, 1973.
40. Simionescu, C., Comăniță, E., *Chimie organică*, I, Lit. Inst. Pol. Iași, 1981.
41. Spolski, E.V., *Fizică atomică* (traducere din limba rusă). Edit. tehnică, București, 1952.
42. Taylor, J.R., *The Physics of Chemical Structure*, Unilever, London, 1969.
43. Tițeica, Ș., *Elemente de mecanică statistică*, Edit. tehnică, București, 1956.
44. Titeica, Ș., *Termodinamica*, Edit. Academiei, București, 1982.
45. Ursu I., *Energia atomică*, Edit. științifică, București, 1973.
46. Vasilescu, S.D., Ciobanu, M., Boghină, C., Mărculescu, B., *Fizica și chimia polimerilor*, I, Lit. Inst. Pol. București, 1979.
47. Volintiru, T., Ivan, G., *Introducere în fizico-chimia polimerilor*, Edit. tehnică, București, 1980.
48. Zsakó, I., *Chimie fizică. Structura atomilor și moleculelor*, Edit. didactică și pedagogică București, 1973.

PARTEA A DOUA

SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

2.1. FUNDAMENTELE FENOMENULUI DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

Din punct de vedere clasic, rezonanța magnetică (RM) este fenomenul în care un ansamblu de particule care posedă momente magnetice, plasate într-un cîmp magnetic static B și un cîmp B_1 rotiror în jurul cîmpului B cu frecvența ν, absoarbe energie din cîmpul rotitor cînd este îndeplinită condiția următoare

$$\nu = (\mu_P/h)\, B, \tag{2.1}$$

unde μ_P este momentul magnetic al unei particule.

Din punct de vedere cuantic fenomenul de rezonanță magnetică constă în următoarele: nivelele de energie ale ansamblului de particule „magnetice" (de regulă degenerate în absența cîmpului magnetic) sînt scindate de către un cîmp magnetic static B în nivele Zeeman. Un cîmp electromagnetic poate induce tranziții între aceste nivele dacă energia fotonului asociat este egală cu diferența dintre nivelele Zeeman între care sînt permise tranziții, ceea ce este echivalent cu relația 2.1. Bilanțul energetic al acestor tranziții, care sînt atît absorbții cît și emisii, constituie o absorbție netă de energie deoarece în mod normal nivelele inferioare sînt mai populate decît nivelele superioare.

Primele experiențe de rezonanță magnetică au fost efectuate în 1938 de grupul lui Rabi, care a observat rezonanța magnetică a nucleelor de litiu și clor în condițiile în care atomii respectivi erau sub formă de fascicul obținut prin piroliza în vid a clorurii de litiu. Mai tîrziu, în 1944, Zavoiscki reușește prima experiență de rezonanță magnetică pe substanțe în stare normală, obținînd absorbții de rezonanță electronică de spin pe săruri de mangan și cupru. În 1946, două grupuri diferite ajung independent la observarea rezonanței magnetice nucleare, grupul Purcell, Torrey și Pound pentru protonii din parafină, iar grupul Bloch, Hansen și Packard pentru protonii din apă.

2.1.1. DESCRIEREA REZONANȚEI MAGNETICE ELEMENTARE

Rezonanța magnetică elementară înseamnă comportarea unei particule „magnetice" singulare în cîmpurile B și B_1.

Expunerea din acest capitol se va referi la o particulă nenominalizată presupusă a avea momentul de spin $\boldsymbol{P}$. Ea poate fi un electron cu spin neîmperechiat sau un nucleu „magnetic".

2.1.1.1. DESCRIEREA CUANTICĂ A REZONANȚEI MAGNETICE ELEMENTARE

Conform postulatelor fizicii moderne, mărimile momentului cinetic $\boldsymbol{P}$ și a proiecției sale P_z după o direcție Oz (definită deobicei ca direcția cîmpului magnetic B) sînt date de expresiile :

$$P = \hbar\sqrt{R(R+1)}, \quad P_z = \hbar \cdot m_R, \tag{2.2}$$

unde R este numărul cuantic de spin, iar m_R este numărul cuantic magnetic. Acesta poate lua următoarele $2R+1$ valori :

$$m_R = R, R-1, \ldots, \; -R+1, -R. \tag{2.3}$$

O ilustrare a cuntificării vectorului moment cinetic pentru cazul $R=1$ este dată în figura 2.1 *a*.

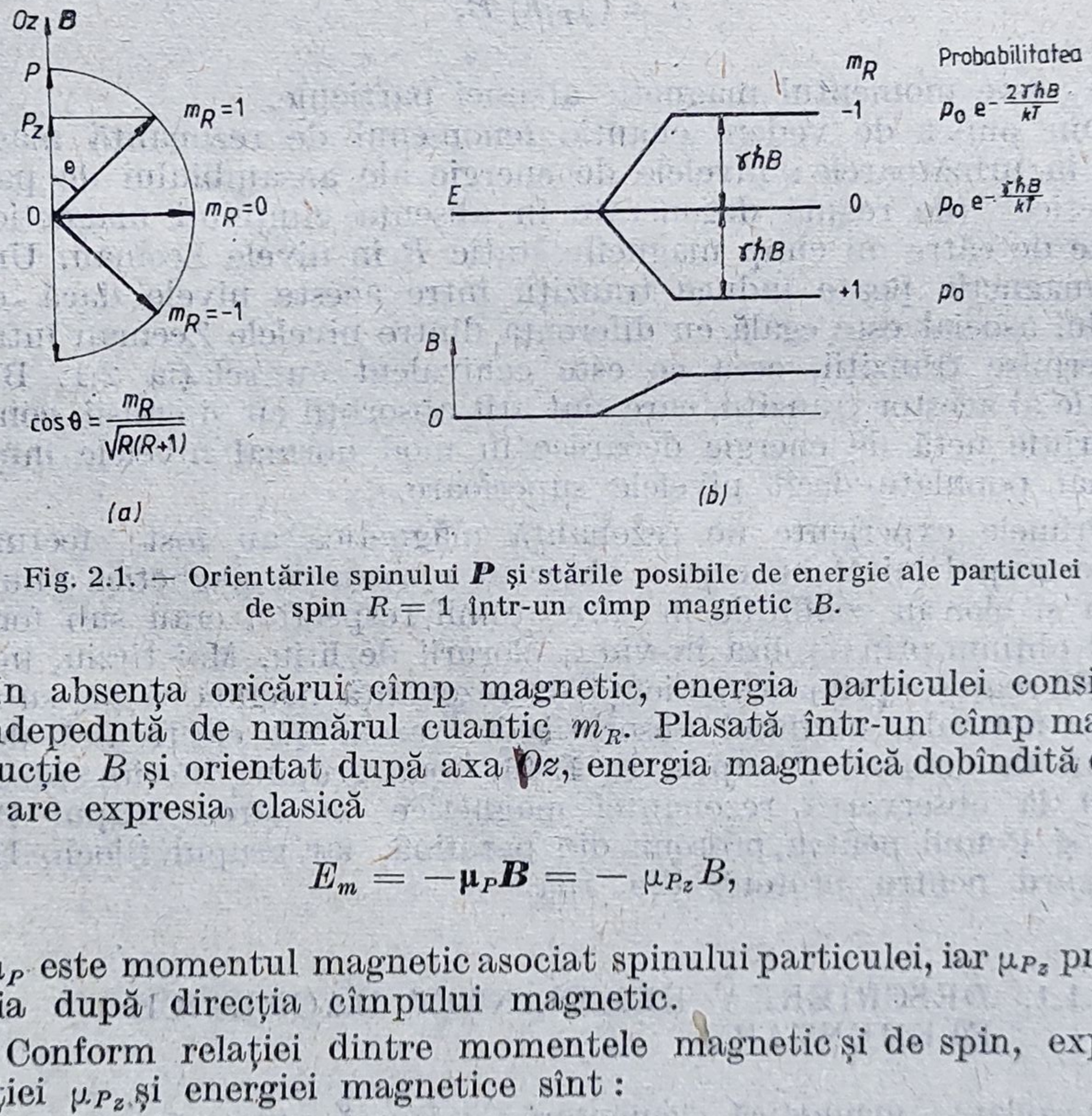


Fig. 2.1. — Orientările spinului $\boldsymbol{P}$ și stările posibile de energie ale particulei de spin $R=1$ într-un cîmp magnetic B.

În absența oricărui cîmp magnetic, energia particulei considerate este indepedntă de numărul cuantic m_R. Plasată într-un cîmp magnetic de inducție B și orientat după axa Oz, energia magnetică dobîndită de particulă are expresia clasică

$$E_m = -\boldsymbol{\mu}_P \boldsymbol{B} = -\mu_{Pz} B, \tag{2.4}$$

unde $\boldsymbol{\mu}_P$ este momentul magnetic asociat spinului particulei, iar μ_{Pz} proiecția acestuia după direcția cîmpului magnetic.

Conform relației dintre momentele magnetic și de spin, expresiile proiecției μ_{Pz} și energiei magnetice sînt :

$$\mu_{Pz} = \gamma P_z = \gamma\hbar\, m_R, \quad E_m = -\gamma\hbar m_R B, \tag{2.5}$$

unde γ este raportul magnetomecanic caracteristic particulei. Se poate spune acum că energia magnetică a particulei are $2R + 1$ valori posibile sau altfel, nivelul de energie a particulei se scindează într-un cîmp magnetic în $2R + 1$ nivele egal distanţate numite nivele Zeeman şi care corespund valorilor posibile ale numărului m_R (fig. 2.1) Evident că particula se va afla pe unul din aceste nivele, probabilităţile de ocupare începînd cu nivelul cel mai de jos fiind

$$p_0,\ p_0 \exp(-\gamma\hbar B/kT),\ p_0 \exp(-2\gamma\hbar B/kT),\ \text{ş.a.m.d.}$$

Cum însă pentru cîmpurile magnetice şi temperaturile obişnuite $|\gamma\hbar B/kT| \ll 1$, înseamnă că în prima aproximaţie, particula se poate afla cu egală probabilitate pe oricare din cele $2R + 1$ nivele.

Rezonanţa magnetică elementară. Între nivelele Zeeman pot fi induse tranziţii de către un cîmp electromagnetic B_1, dacă, conform postulatelor lui Bohr, energia $h\nu$ a fotonului asociat acestui cîmp este egală cu distanţa dintre două nivele consecutive, adică

$$h\nu = |\gamma\hbar B \Delta m_R|, \tag{2.6}$$

relaţie care combinată cu regula de selecţie $\Delta m_R = \pm 1$ pentru tranziţiile de dipol magnetic, conduce la condiţia de rezonanţă magnetică (2.1).

Pentru cîmpuri magnetice în domeniul $1 \div 7$ T frecvenţele de rezonanţă magnetică pentru nuclee şi electroni sînt în domeniile undelor radio (r.f.) şi, respectiv, microundelor, deci cîmpul electromagnetic B_1 se obţine în bobine sau cavităţi rezonante, adică este un cîmp oscilant polarizat liniar. Probabilitatea tranziţiilor induse între nivelele Zeeman, numite tranziţii de rezonanţă magnetică, este maximă atunci cînd direcţia de polarizare a cîmpului B_1 este perpendiculară pe direcţia cîmpului magnetic static B. Acest lucru se demonstrează şi în cadrul formalismului cuantic, dar el reiese mai sugestiv considerînd mişcarea clasică a particulei magnetice în cîmpurile B şi B_1, de fapt rezonanţa magnetică elementară în formalismul clasic.

2.1.1.2. MIŞCAREA CLASICĂ A UNUI MAGNET ELEMENTAR ÎN CÎMPURI MAGNETICE

Din punctul de vedere al teoriei clasice a electromagnetismului, particula de spin $\boldsymbol{P}$ poate fi tratată ca un magnet microscopic de moment $\boldsymbol{\mu}_P$. Ecuaţia de mişcare a acestui magnet într-un cîmp magnetic static B (după Oz) este următoarea

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}_P/\mathrm{d}t = \gamma\boldsymbol{\mu}_P \times \boldsymbol{B}. \tag{2.7}$$

Soluţia acestei ecuaţii se găseşte cel mai uşor transcriind-o într-un sistem de coordonate $S'(Ox'y'z)$ care se roteşte cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ în jurul axei Oz, unde devine

$$\partial\boldsymbol{\mu}_P/\partial t = \gamma\boldsymbol{\mu}_P \times (\boldsymbol{B} + \boldsymbol{\omega}/\gamma). \tag{2.8}$$

Această ecuaţie conduce la concluzia că particula simte în sistemul S' (fig. 2.2. *a*) cîmpul magnetic efectiv $\boldsymbol{B} + \boldsymbol{\omega}/\gamma$. Dacă se consideră $\boldsymbol{\omega} =$

$= -\gamma \boldsymbol{B} = \boldsymbol{\omega}_0$, rezultă că momentul ei magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$ devine fix în sistemul S' întrucît $\partial \boldsymbol{\mu}_P / \partial t = 0$. Înseamnă că soluția ecuației 2.7 constă în aceea că momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$ execută în sistemul fix o precesie în jurul cîmpului magnetic $\boldsymbol{B}$ cu viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \boldsymbol{B}$, deci cu frecvența

$$\nu_0 = (\gamma / 2\pi)\, B, \tag{2.9}$$

numită și frecvența de precesie Larmor.

Pentru punerea în evidență a acestei mișcări de precesie se folosește un al doilea cîmp magnetic $\boldsymbol{B}_1$, care se rotește cu viteza $\boldsymbol{\omega}$ în jurul și perpendicular pe $\boldsymbol{B}$, fiind evident că într-un sistem S' legat de B_1 cîmpul efectiv simțit de particulă este $\boldsymbol{B}_{ef} = (B + \omega/\gamma)\,\boldsymbol{k} + B_1 \boldsymbol{i}'$, $\boldsymbol{k}$ și $\boldsymbol{i}'$ fiind versorii axelor Oz și Ox' (fig. 2.2. *a*). Introducînd mărimile $\omega_1 = -\gamma B_1$

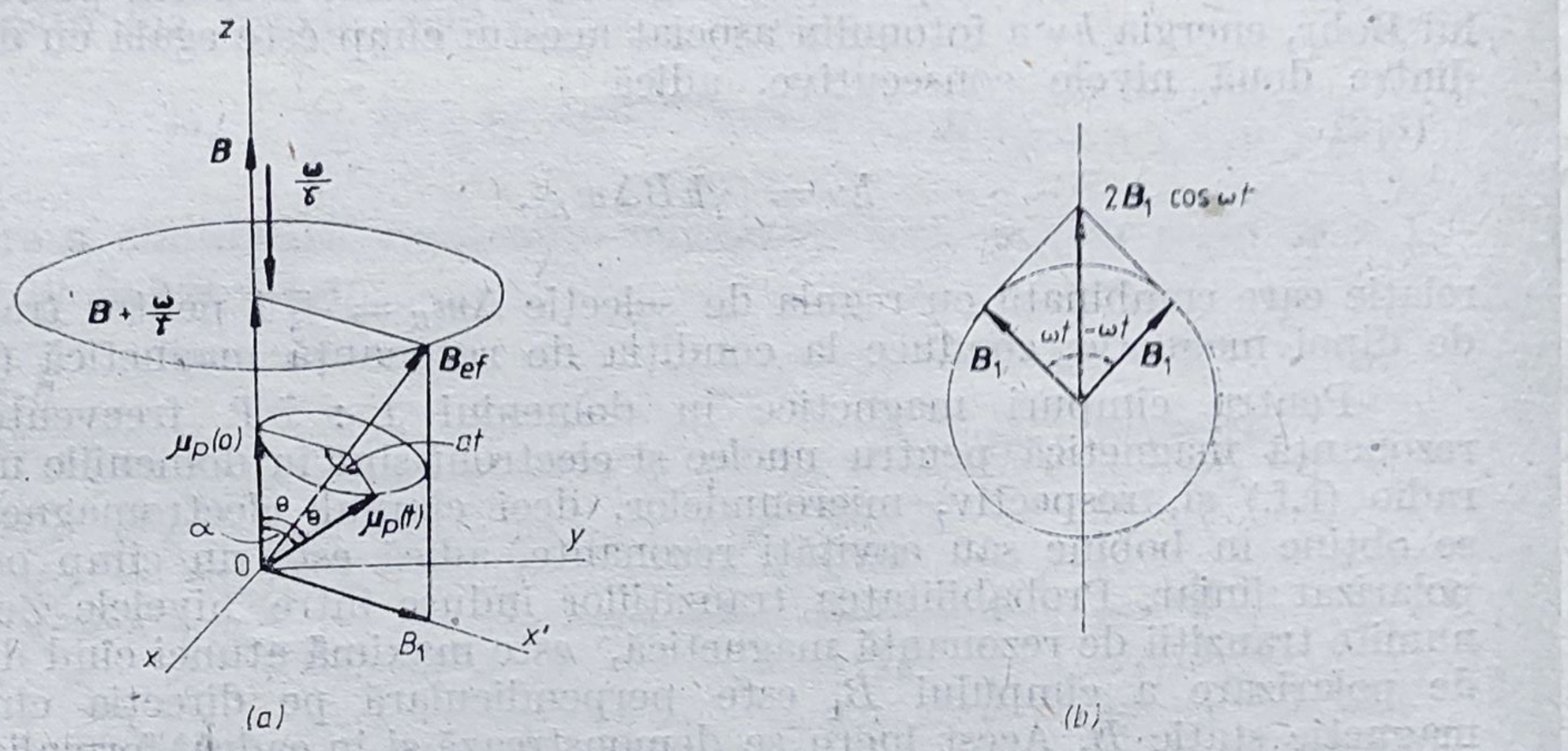


Fig. 2.2. — Precisia momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ în jurul cîmpurilor magnetice $\boldsymbol{B}$ și $\boldsymbol{B}_1$ (*a*) și legătura dintre cîmpul oscilant și cîmpul rotitor (*b*).

și $a = -[(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2]^{1/2}$, unghiul θ dintre cîmpul efectiv $\boldsymbol{B}_{ef}$ și cîmpul static $\boldsymbol{B}$ variază de la 0 la π, fiind dat de relațiile:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{B_1}{B + \omega/\gamma} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}, \quad \sin\theta = \frac{\omega_1}{\alpha}, \quad \cos\theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\alpha}. \tag{2.10}$$

În sistemul rotitor S' momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$ execută o precesie în jurul cîmpului efectiv $\boldsymbol{B}_{ef}$ cu viteza unghiulară $a = -\gamma B_{ef}$, iar în sistemul fix se rotește atît în jurul lui $\boldsymbol{B}$ cît și în jurul lui $\boldsymbol{B}_{ef}$.

Dacă la $t = 0$ momentul magnetic se află paralel cu $\boldsymbol{B}$, la timpul t unghiul α dintre $\boldsymbol{\mu}_P$ și $\boldsymbol{B}$ va fi dat de expresia

$$\cos\alpha = \cos^2\theta + \sin^2\theta \cdot \cos at = 1 - 2\sin^2\theta \cdot \sin^2(at/2), \tag{2.11}$$

fiind evident din relațiile 2.10 și 2.11 că unghiurile θ și α sînt foarte mici dacă $|\omega_0 - \omega| \geqslant \omega_1$ și $B_1 \ll B$.

Rezultă acum, privind relaţiile (2.10), fenomenul de rezonanţă magnetică : cîmpul rotitor B_1, în mod obişnuit mult mai slab decît B, poate aduce momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$ în poziţie antiparalelă cu $\boldsymbol{B}$ dacă viteza lui unghiulară ω este apropiată de pulsaţia Larmor $\omega_0 = \gamma B$. De exemplu, cînd $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$, unghiul θ devine aproape egal cu $\pi/2$ şi deci relaţia (2.11) ia forma $\cos\alpha = 1 - 2\sin^2(at/2) = \cos at$, adică $\alpha = at$.

Aceasta înseamnă că vectorul $\boldsymbol{\mu}_P$ oscilează periodic între poziţiile de paralelism şi antiparalelism cu cîmpul static $\boldsymbol{B}$, energia necesară trecerii în starea antiparalelă (să zicem de energie mai mare) fiind dobîndită pe seama unei absorbţii din energia cîmpului B_1. Asta înseamnă că reorientarea antiparalelă a momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$ poate fi detectată ca o descreştere în amplitudinea cîmpului rotitor B_1.

În practică se utilizează cîmpuri B_1 oscilante şi nu rotatorii, ultimele fiind mult mai complicat de obţinut. Înlocuirea aceasta se bazează pe faptul că un cîmp oscilant polarizat liniar $2B_1\cos\omega t$ poate fi descompus în două cîmpuri de amplitudine B_1 care se rotesc în sensuri opuse cu viteze unghiulare egale cu ω (figura 2.2 *b*).

Se observă că explicarea clasică a rezonanţei magnetice elementare arată necesitatea perpendicularităţii dintre cîmpurile magnetice static şi oscilant. În general, dacă cîmpul $\boldsymbol{B}$ defineşte axa Oz, cîmpul oscilant $\boldsymbol{B}_1$ defineşte axa Ox.

2.1.2. REZONANŢA MAGNETICĂ ÎNTR-UN ANSAMBLU STATISTIC DE PARTICULE MAGNETICE

Sistemele reale pe care se studiază rezonanţa magnetică se află de regulă în stări condensate deci constituie ansamble statistice de particule magnetice microscopice, cum ar fi protonii dintr-o substanţă organică sau electronii neîmperecheaţi ai radicalilor liberi. Să considerăm cazul general al unui ansamblu de N particule identice, fiecare avînd spinul $\boldsymbol{P}$, numărul cuantic de spini R şi momentul magnetic $\boldsymbol{\mu}_P$, pentru a prezenta efectele principalilor factori care intervin în fenomenele de rezonanţă magnetică, anume cîmpul magnetic static B, cîmpul oscilant B_1 şi relaxarea spin-reţea. Să presupunem că temperatura de echilibru este T.

2.1.2.1. ACŢIUNEA CÎMPULUI MAGNETIC STATIC

Efectul principal al unui cîmp magnetic static şi uniform $\boldsymbol{B}$ (orientat după Oz) constă în îndepărtarea degenerării de spin a energiei ansamblului, scindînd-o în $2R + 1$ nivele Zeeman, adică la fel ca în cazul particulei izolate. Particulele ansamblului se vor plasa pe aceste nivele şi, cum probabilităţile de ocupare a lor se succed conform celor spuse în cazul particulei singulare, populaţiile fiecărui nivel vor avea expresiile din figura 2.3.

Cum de regulă $\Delta E = \gamma\hbar B \ll kT$, rezultă că diferenţele dintre populaţiile nivelelor sînt foarte mici. Astfel, dacă N_0 este populaţia nivelului cel mai de jos, diferenţele dintre două nivele consecutive sînt de ordinul a $N_0 \cdot 10^{-3}$ pentru electroni şi $N_0 \cdot 10^{-6}$ pentru nuclee. Se poate deci afirma că nivelele Zeeman sînt în primă aproximaţie populate egal, cu $N_0 = N/(2R + 1)$ particule fiecare, existînd totuşi o descreştere netă a populaţiei pe măsură ce nivelul este plasat mai sus. O consecinţă a distribuţiei

neegale de particule pe nivelele Zeeman va fi existența unei magnetizări macroscopice normale, deci a proprietății de paramagnetism.

Paramagnetismul electronilor este bine cunoscut și ușor măsurabil static, de exemplu cu metoda Guy. Paramagnetismul nuclear, fiind cu cel puțin trei ordine de mărime mai slab decît cel electronic, se poate

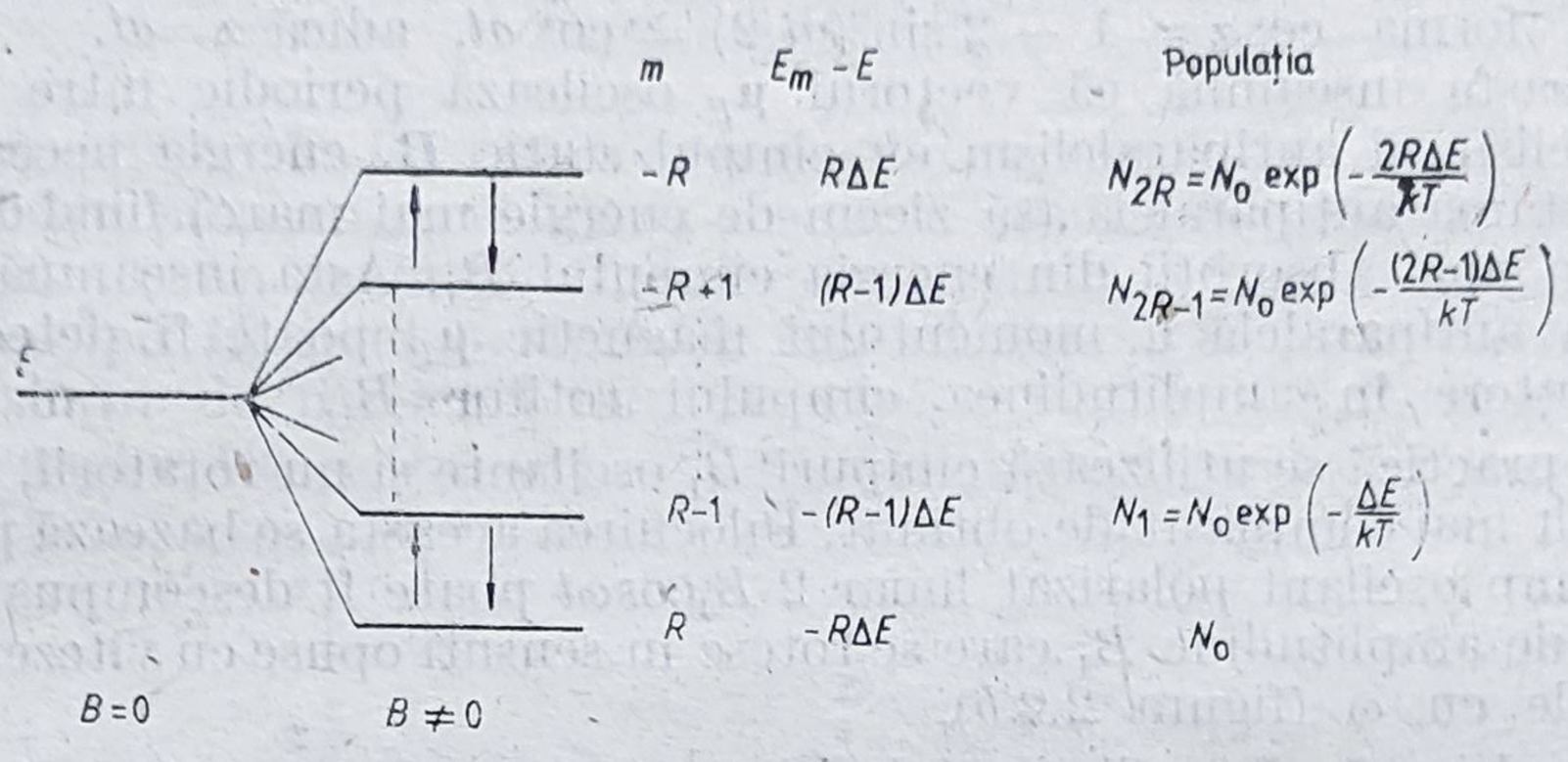


Fig. 2.3. — Nivelele Zeeman, valorile numărului m, energiile magnetice și populațiile în cazul sistemului de particule cu număr de spin R. $\Delta E = \gamma \hbar B$.

pune în evidență prin metode statice numai la temperaturi apropiate de 0 K. Ambele tipuri de paramagnetism pot fi însă studiate destul de comod prin metoda rezonanței magnetice, care este un procedeu dinamic.

2.1.2.2. ACȚIUNEA CÎMPULUI OSCILANT

Ca și în cazul particulei singulare, este de așteptat că aplicînd asupra ansamblului de particule un cîmp oscilant B_1 polarizat perpendicular pe cîmpul static B și de frecvență egală sau apropiată de frcevența precesiei Larmor (relația (2.9)), particulele vor executa tranziții între cele $2R + 1$ nivele Zeeman. Aceste tranziții vor fi permise între perechile de nivele pentru care $\Delta m = \pm 1$ și vor fi atît tranziții de absorbție (în sus), cît și tranziții de emisie (în jos).

Probabilitatea W pentru ca cîmpul $B_1(\omega)$ să inducă în unitatea de timp o tranziție permisă se poate calcula prin metoda perturbațiilor dependente de timp considerînd $H_0 = -\gamma \hbar B$ ca hamiltonianul neperturbat și $H_1 = -\gamma \hbar B_1 (P_x \cos \omega t + P_y \sin \omega t)$ ca hamiltonianul perturbației. Pentru două nivele, să zicem $|m\rangle$ și $|m-1\rangle$, se găsește expresia

$$W_{m,m-1} = \pi \gamma^2 B_1^2 |\langle m | P_+ | m-1 \rangle|^2 = (\pi/4) \gamma^2 B_1^2 (R + m)(R - m + 1) \cdot f(\nu), \tag{2.12}$$

unde $P_+ = P_x + iP_y$, iar $f(\nu)$ este funcția care descrie lățimea nivelelor Zeeman, deci forma semnalului de RM, motiv pentru care este numită funcție de formă.

Conform teoriei radiației, probabilitatea ca în unitatea de timp să aibă loc o tranziție între două stări $|m\rangle$ și $|m'\rangle$ are expresia

$$W_{m,m'} = (1/2) \gamma^2 B_1^2 |\langle m | P_+ | m' \rangle|^2 \delta(\nu_{mm'} - \nu), \tag{2.13}$$

în care funcția Dirac $\delta(\nu_{mm'} - \nu)$ ar duce la semnale infinit de înguste. Întrucît astfel de semnale nu sînt reale, orice semnal avînd o lărgime nenulă, funcția Dirac trebuie înlocuită cu o funcție $f(\nu)$ care să descrie forma semnalului.

Este evident din relația (2.12) că $W_{m,m-1} = W_{m-1,m} = W$, adică cîmpul B_1 induce cu aceeași probabilitate atît tranziții de absorbție cît și tranziții de emisie. Cum ansamblul se află în echilibru termic la o temperatură T, excesul de populare a nivelelor mai joase face ca numărul tranzițiilor de absorbție (în sus) să fie mai mare decît numărul tranzițiilor de emisie (în jos), deci la rezonanță va exista o absorbție netă din energia cîmpului B_1. Se demonstrează ușor că probabilitatea totală ca în unitatea de timp să se producă o tranziție (indiferent de perechea de nivele) și puterea netă absorbită de particule de la cîmpul B_1 au următoarele expresii :

$$W = \sum_{m=-R}^{R} W_{m,m-1} = (\pi/6)\gamma^2 B_1^2 f(\nu)\, R(R+1)(2R+1), \qquad (2.14)$$

$$\mathcal{P}_{\text{abs}} = h\nu \sum_{m=-R}^{R} W_{m,m-1}(N_m - N_{m-1}) = (\pi h^2 \nu \nu_0 / 2kT)\, N\gamma^2 B_1^2 f(\nu)\, R(R+1).$$

Se pot face următoarele observații :

1°. Notînd cu n_0 excesul global de populații în absența cîmpului B_1, adică

$$n_0 = \sum_{-R}^{R} (N_n - N_{m-1}) \simeq 2RN_0 \frac{\Delta E}{kT} \simeq \frac{2RN}{2R+1} \cdot \frac{\Delta E}{kT}, \qquad (2.15)$$

excesul global n în prezența cîmpului B_1 va fi descris de ecuația

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -2Wn. \qquad (2.16)$$

a cărei soluție are forma

$$n = n_0 \exp(-2Wt), \qquad (2.17)$$

unde t este timpul scurs din momentul aplicării cîmpului.

2°. Acțiunea cîmpului B_1 de a egaliza populațiile nivelelor poate fi interpretată și sub forma unei creșteri continui a temperaturii particulelor, definindu-se chiar o așa-zisă temperatura de spin T_s prin relația

$$T_s = T \exp(2Wt). \qquad (2.18)$$

Cu ajutorul acestei temperaturi populațiile nivelelor în prezența cîmpului B_1 s-ar caracteriza tot printr-o distribuție Boltzman așa cum sînt caracterizate în absența lui. De exemplu, diferența populațiilor nivelelor $|m\rangle$ și $|m-1\rangle$ la timpul t de la aplicarea cîmpului oscilant B_1, se scrie astfel

$$N_m - N_{m-1} = N_m \left(\exp \frac{\Delta E}{kT_s} - 1 \right) \simeq N_m \frac{\Delta E}{kT_s}. \qquad (2.19)$$

3°. Relaţiile (2.17) şi (2.19) nu corespund însă realităţii întrucît, conform lor, după un timp mai lung sau mai scurt (care depinde de W, deci de B_1) excesul de populaţii ar deveni neglijabil, deci şi semnalul de RM. Nu se întîmplă aşa deoarece opus cîmpului B_1 acţionează o serie de fenomene cunoscute sub denumirea de relaxare spin-reţea care tind să restabilească echilibrul termic al populaţiilor.

2.1.2.3. ACŢIUNEA REŢELEI SAU RELAXAREA SPIN-REŢEA

S-a afirmat mai înainte că probabilităţile tranziţiilor de absorbţie şi emisie induse de cîmpul B_1 sînt egale. Aceasta ar fi adevărat dacă particulele sînt izolate de vecinătăţi (reţea). În realitate o astfel de izolare nu există iar interacţiile particulelor cu vecinii (aşa-zisele interacţii spin-reţea) determină probabilităţi mai mari pentru emisii decît pentru absorbţii, tinzînd să restabilească distribuţia de echilibru termic a populaţiilor nivelelor. Într-un anumit sens se poate spune că interacţiile spin-reţea determină un schimb de căldură între ansamblul de particule şi reţeaua (mediul) care înglobează particulele, tinzînd să egalizeze temperaturile de spin T_s şi reţelei T. Întrucît capacitatea calorică a reţelei este mult mai mare decît capacitatea calorică a ansamblului de particule, temperatura se restabileşte la o valoare foarte apropiată de T — temperatura iniţială. Face excepţie cazul temperaturilor foarte joase unde capacitatea calorică a sistemului de particule poate deveni comparabilă cu cea a reţelei datorită valorii mari a excesului de populaţii a nivelelor inferioare. În acest caz „încălzirea" parţiculelor datorită absorbţiilor de RM din energia cîmpului B_1 ar putea creşte sesizabil temperatura probei, rezultînd deci posibilităţile detectării calorimetrice a rezonanţei magnetice şi ale MASER-ului fononic.

În mod obişnuit viteza de restabilire a echilibrului termic şi deci a populaţiilor nivelelor Zeeman se măsoară prin aşa-zisul *timp de relaxare spin-reţea* care ar descreşte cînd tăria interacţiilor particulă-reţea creşte. Fenomenologic, timpul de relaxare spin-reţea, notat cu T_1, este timpul măsurat din momentul aplicării cîmpului static B (cîmpul B_1 fiind deja aplicat) pînă la obţinerea absorbţiei maxime de RM (de fapt nu A_{max} ci $A_{max}(e-1/e)$.

Ecuaţia de revenire la echilibru a populaţiilor. Pentru simplitate se va considera cazul $R=1/2$, deci cînd există numai două nivele Zeeman ale căror populaţii la echilibru termic pot fi notate cu N_1 şi N_2.

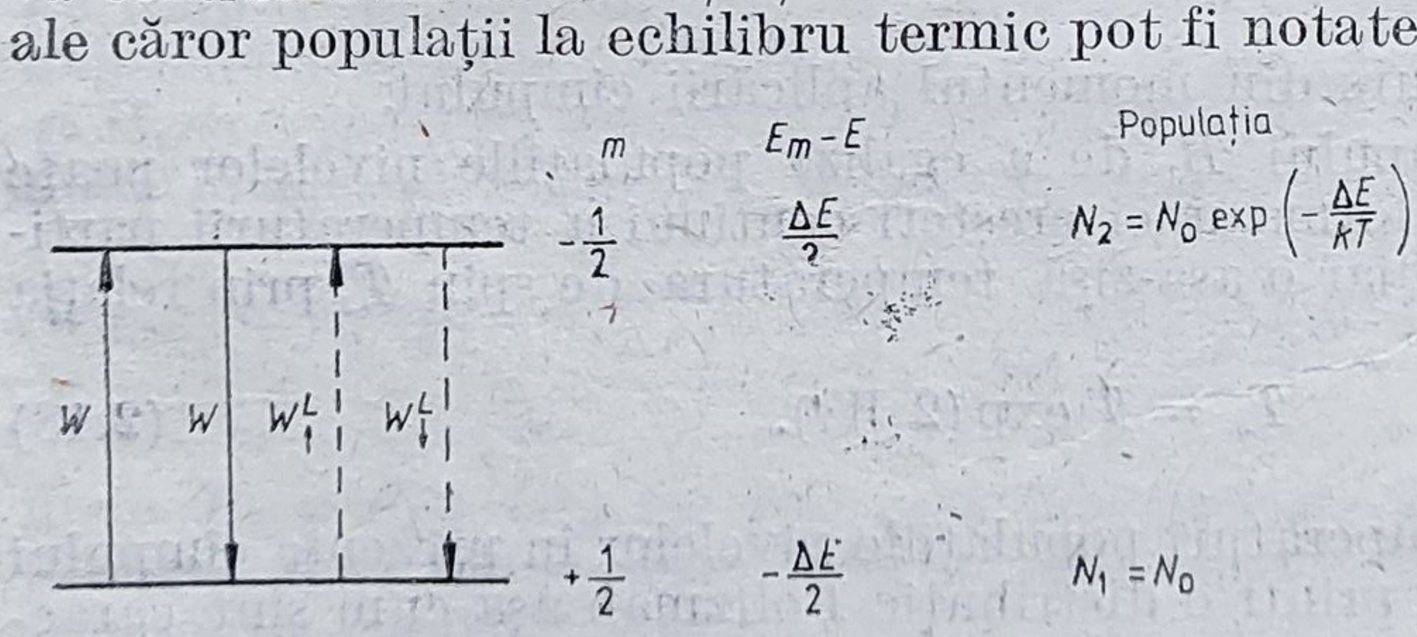


Fig. 2.4. — Tranziţiile induse de cîmpul B_1 (trasate continuu), care au probabilităţi egale cu W şi tranziţiile induse de reţea trasate discontinuu). Ultimele au probabilităţi neegale, anume $W^L_\uparrow < W^L_\downarrow$. Alte notaţii: $\Delta E = \gamma \hbar B$.

Conform notaţiilor din figura 2.4 şi în condiţii de echilibru termic, este valabilă egalitatea :

$$N_1 W^L_\uparrow = N_2 W^L_\downarrow, \tag{2.20}$$

unde $W^L_\uparrow$ şi $W^L_\downarrow$ sînt probabilităţile tranziţiilor induse de reţea.

Cum $N_1 > N_2$ rezultă că $W_{\downarrow}^L > W_{\uparrow}^L$, deci sub acțiunea rețelei emisiile sînt mai probabile decît absorbțiile.

Ecuația care ar descrie evoluția diferenței dintre populațiile celor două nivele sub acțiunea rețelei ar fi următoarea

$$\mathrm{d}(N_1 - N_2)/\mathrm{d}t = -2\,W^L[(N_1 - N_2) - N_1\,\Delta E/kT], \tag{2.21}$$

unde $W^L = W_{\downarrow}^L$ și deci $W_{\uparrow}^L = W^L(1 - \Delta E/kT)$.

Cu notațiile $n = N_1 - N_2$ pentru excesul de populații la timpul t, $n_{eq} = (N/2)\cdot(\Delta E/kT) \simeq N_1(\Delta E/kT)$ pentru excesul de echilibru și

$$T_1 = 1/2\;W^L \tag{2.22}$$

pentru timpul de relaxare spin-rețea, ecuația (2.21) devine

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\frac{n - n_{eq}}{T_1}, \tag{2.23}$$

a cărei soluție

$$n - n_{eq} = (n - n_{eq})_0 \exp\,(-t/T_1) \tag{2.24}$$

arată că $n \to n_{eq}$ cu atît mai rapid cu cît T_1 este mai mic, deci W^L mai mare.

2.1.2.4. ACȚIUNEA COMBINATĂ A CÎMPULUI OSCILANT ȘI A REȚELEI

Au fost prezentate mai înainte efectele separate ale cîmpului oscilant B_1 și rețelei asupra populațiilor nivelelor Zeeman. Aceste efecte pot fi însă exprimate împreună combinînd ecuațiile (2.16) și (2.23) și anume

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\frac{n - n_{eq}}{T_1} - 2\,nW. \tag{2.25}$$

Această ecuație poate fi pusă sub forma

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\frac{1 + 2W\,T_1}{T_1}\left(n - \frac{n_{eq}}{1 + 2\,WT_1}\right), \tag{2.26}$$

care arată că în condiții de staționaritate, adică $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = 0$, excesul de populații răspunzător de intensitatea semnalului de absorbție (de RM), tinde spre valoarea

$$n_s = n_{eq}/(1 + 2\,WT_1), \tag{2.27}$$

unde probabilitatea W este datorată cîmpului B_1 și exprimată prin relația (2.14).

Pentru particule de spin $R = 1/2$, expresiile (2.13) și (2.27) duc la

$$n_s = n_{eq}/(1 + (\pi/2)\gamma^2 B_1^2 T_1 f(\nu)), \tag{2.28}$$

care arată evident că cu cît cîmpul B_1 este mai intens și T_1 mai mare, cu atît excesul corespunzător de populații n_s este mai mic, deci semnalul de RM mai redus. Reducerea maximă are loc pentru maximul funcției de formă $f(\nu)$, care în cazul liniilor Lorentz are expresia

$$f(\nu)_{max} = (2/\pi)\, T_2, \tag{2.29}$$

unde T_2 este definit prin lărgirea liniei (relația (2.35).)

Cu această notație, factorul de proporționalitate dintre n_{semn} și n_{eq} este

$$f_s = (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{-1} \tag{2.30}$$

numit și *factor de saturare*.

Se poate spune că sub acțiunea simultană a cîmpului oscilant B_1 și rețelei excesul de populații, deci și semnalul de absorbție de RM, devine staționar la o valoare nenulă dar mai mică decît valoarea în absența cîmpului B_1 de f_s ori.

În plus, efectul de saturare datorat cîmpului B_1 se manifestă nu numai printr-o scădere a semnalului de RM, ci și printr-o lărgire a acestuia, numită lărgire de saturare.

Cele spuse pînă aici fac parte din așa-zisa teorie microscopică BPP (Bloch, Purcell, Pound) a fenomenului de rezonanță magnetică. Prin expresia (2.28) această teorie permite să se explice efectele de saturare ale cîmpului oscilant B_1 dar nu face nici o precizare asupra funcției de formă a semnalului de RM.

2.1.3. LĂRGIREA ȘI FORMA SEMNALELOR DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

2.1.3.1. SURSE GENERALE DE LĂRGIRE A SEMNALELOR

Experimental se constată că condiția de rezonanță magnetică (2.1) are loc (la o aceeași valoare a cîmpului static B) pentru un domeniu mai larg sau mai îngust (niciodată însă de lărgime nulă) de frecvențe ale cîmpului B_1. La această lărgire a domeniului de frecvențe RM, deci implicit a semnalului de RM, contribuie o serie de fenomene, principalele fiind enumerate în continuare.

1. Lărgirea naturală datorată emisiei spontane, care este determinată de timpul de viață finit al particulei pe nivelul superior al tranziției. Limitarea acestui timp se datorează emisiei spontane. Se poate însă arăta că în domeniul frecvențelor radio și microundelor emisiile spontane sînt neglijabile, deci și lărgirile liniilor datorate lor.

2. Lărgirea datorată relaxării spin-rețea. Timpii de viață ai particulelor pe ambele nivele între care are loc tranziția de RM sînt afectate serios de interacțiile cu rețeaua, lărgirea semnalului de absorbție de RM fiind estimată astfel conform principiului de incertitudine:

$\Delta E \cdot \Delta t \simeq \hbar$ sau $h \cdot \Delta\nu \cdot \Delta t \simeq \hbar$ deci $\Delta\nu \cdot \Delta t \simeq 1/2\pi$ și cum $\Delta t \simeq T_1$, rezultă

$$\Delta\nu \simeq 1/2\pi\, T_1. \tag{2.31}$$

Evident că interacţiile cu reţeaua sînt variate, depinzînd atît de reţea cît şi de ansamblul de particule.

3. Lărgirea prin interacţii magnetice dipolare. Interacţiile magnetice dipolare se manifestă pregnant cînd particulele ansamblului petrec timpi lungi în aceleaşi poziţii relative, cum se întîmplă în solide şi lichide vîscoase. În aceste condiţii particula observată simte pe lîngă cîmpul aplicat B şi un cîmp magnetic local a cărui valoare nu este certă ci poate aparţine unui domeniu foarte larg. Acest domeniu, deci şi semnalul de RM, se îngustează pe măsură ce particulele (de fapt spinii lor) dobîndesc libertate de mişcare, aceasta ducînd la o mediere spre zero a domeniului de valori a cîmpului magnetic local.

De obicei interacţiile magnetice dintre particulele de acelaşi fel se numesc interacţii spin-spin iar efectele cîmpurilor magnetice reciproce se caracterizează prin timpul T_2 numit timp de relaxare spin-spin. Acest timp este invers proporţional cu lărgimea domeniului de valori a cîmpului magnetic local. În solide $T_2 \ll T_1$, în timp ce la lichide, unde cîmpul local este mediat la zero de mişcarea moleculară, lărgirea semnalelor este datorată în principal relaxării spin-reţea şi deci $T_2 \simeq T_1$.

4. Lărgirea datorată neomogenităţii cîmpului magnetic B. Această lărgire provine din faptul că semnalul observat este în fapt o însumare de semnale ale căror poziţii diferă în limitele împrăştierii pe volumul probei a valorilor cîmpului magnetic static B.

2.1.3.2. FORMA SEMNALELOR DE REZONANŢĂ MAGNETICĂ

Datorită fenomenelor de lărgire, semnalul de RM nu poate fi o linie fără grosime ci o curbă de obicei simetrică în raport cu frecvenţa la care apare maximul. Această frecvenţă este numită de fapt frecvenţă de rezonanţă magnetică şi constituie poziţia semnalului ca parametru spectral. Se notează prin ν_k, unde indicele k este 0 cînd ansamblul (sistemul) conţine un singur tip de particule magnetice, toate echivalente între ele, şi diverse litere sau cifre, cînd sistemul conţine mai multe tipuri de particule neechivalente magnetic între ele.

În funcţie de efectele care contribuie la lărgire, semnalele de RM pot avea forme diferite. S-a arătat că teoria microscopidă permite orice fel de formă dar nu explicitează expresia funcţiei $f(\nu)$. Se va vedea (paragraful 2.1.4) că teoria macroscopică a lui Bloch prezice numai un singur tip de semnale (anume de formă Lorentz) ceea ce în fond constituie o limitare în aplicabilitatea acestei teorii.

Calculul efectiv al funcţiei de forma $f(\nu)$ este însă extrem de complicat, chiar imposibil, deoarece în expresia probabilităţii de tranziţie (relaţia (2.14)) ar trebui ţinut cont de toate interacţiile ce pot contribui la lărgirea semnalului. Din acest motiv s-au postulat două forme de semnale de absorbţie, anume semnalul de formă Lorentz, descris de funcţia

$$f(\nu) = a/[1 + b(\nu - \nu_0)^2] \tag{2.32}$$

şi semnalul de formă Gauss, descris de funcţia

$$f(\nu) = a \cdot \exp[-b(\nu - \nu_0)^2]. \tag{2.33}$$

Coeficienții a și b din aceste expresii se exprimă de obicei în funcție de lărgimea la semiînălțimea semnalelor, notată prin $\Delta\nu_{1/2}$ pe figura 2.5. și utilizînd o condiție de normare de tipul

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 1. \tag{2.34}$$

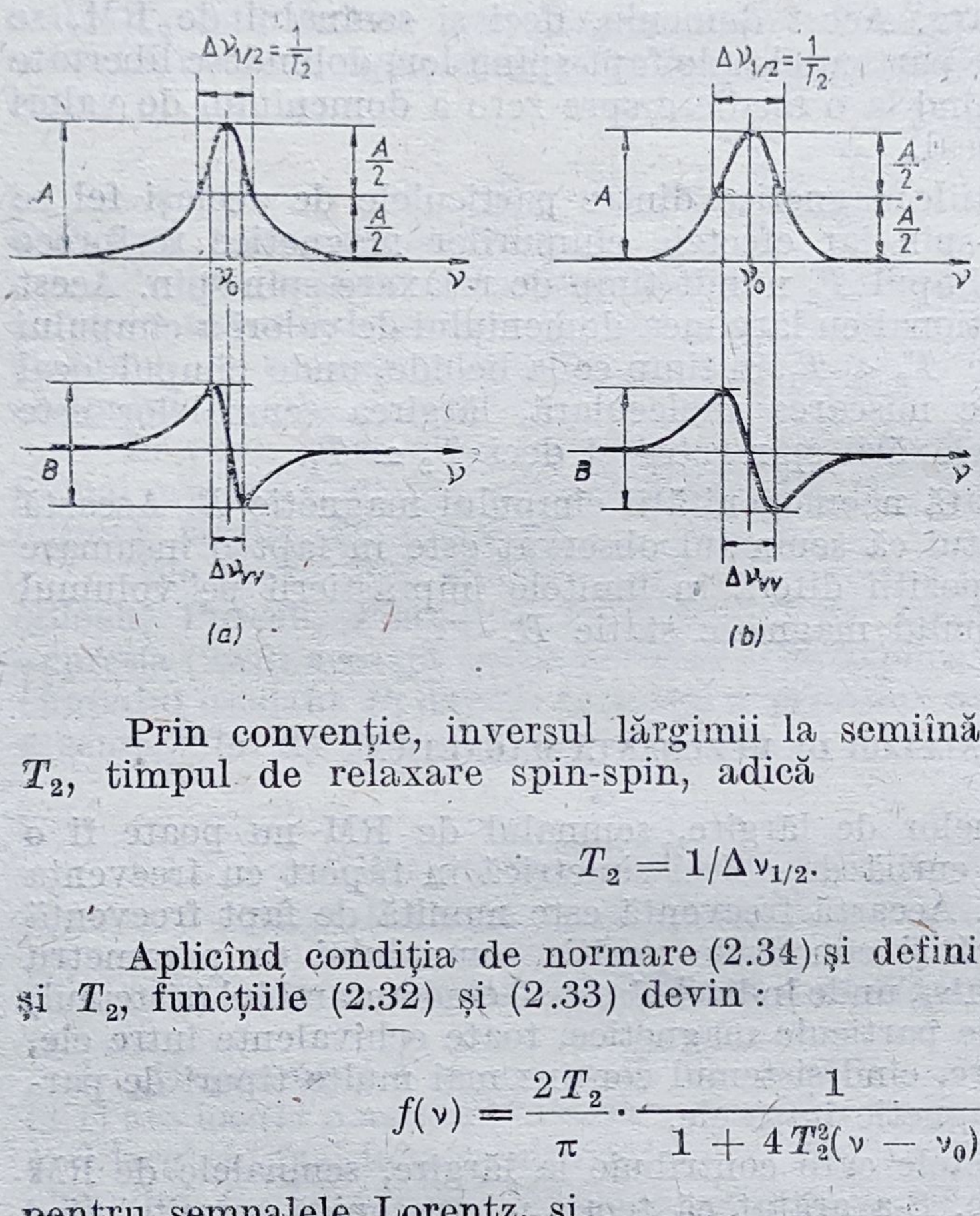


Fig. 2.5. — Liniile de absorbție și dispersie pentru semnalele Lorentz (curbele *a*) și Gauss (curbele *b*) și definirea parametrilor experimentali ν_0, $\Delta\nu_{1/2}$, T_2, A, B și $\Delta\nu_{\nu\nu}$. *Precizare.* Liniile de dispersie sînt derivatele liniilor de absorbție, obținerea unora sau altora depinzînd de reglajele experimentale.

Prin convenție, inversul lărgimii la semiînălțimea semnalului este T_2, timpul de relaxare spin-spin, adică

$$T_2 = 1/\Delta\nu_{1/2}. \tag{2.35}$$

Aplicînd condiția de normare (2.34) și definițiile parametrilor $\Delta\nu_{1/2}$ și T_2, funcțiile (2.32) și (2.33) devin :

$$f(\nu) = \frac{2T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + 4T_2^2(\nu - \nu_0)^2} \tag{2.36}$$

pentru semnalele Lorentz, și

$$f(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\, T_2 \exp\left[-4(\ln 2)\, T_2^2(\nu - \nu_0)^2\right] \tag{2.37}$$

pentru semnalele Gauss

Alura celor două tipuri de semnale, atît pentru semnalul de absorbție cît și pentru semnalul de dispersie, este dată în figura 2.5. Se observă că la aceeași înălțime maximă, lărgimea la semiînălțime este ceva mai mare la semnalul gaussian decît la cel lorentzian. O apreciere mai exactă a tipului de semnal se poate face însă comparînd dependențele experimentale de lărgimea $\Delta\nu_{1/2}$ a o serie de parametri, cum ar fi înălțimea A a absorbției, înălțimea B a dispersiei și distanța $\Delta\nu_{\nu\nu}$ dintre extremele curbei de dispersie, cu dependențele teoretice din tabelul 1.

Forma Lorentz este caracteristică în special semnalelor obținute de la probe sub formă de gaz și lichide, mecanismul Lorentz bazîndu-se pe mișcarea oscilatorie amortizată a particulelor.

Tabelul 2. 1.

Expresiile parametrilor măsurabili pentru semnalele de forme Loentz și Gauss

Parametrul măsurabil	Forma Lorentz	Forma Gauss
Lărgimea la semiînălțime	$\Delta\nu_{1/2}$	$\Delta\nu_{1/2}$
Lărgimea vîrf la vîrf	$\Delta\nu_{vv}=\dfrac{\Delta\nu_{1/2}}{\sqrt{3}}$	$\Delta\nu_{vv}=\sqrt{\dfrac{2}{\ln 2}}\cdot\dfrac{\Delta\nu_{1/2}}{2}$
Înălțimea maximă a absorbției	$A=\dfrac{2}{\pi\Delta\nu_{1/2}}$	$A=\sqrt{\dfrac{\ln 2}{\pi}}\cdot\dfrac{2}{\Delta\nu_{1/2}}$
Înălțimea vîrf la vîrf	$B=\dfrac{3\sqrt{3}}{\pi}\cdot\dfrac{1}{(\Delta\nu_{1/2})^2}$	$B=\sqrt{\dfrac{2}{\pi e}}\cdot\dfrac{2\ln 2}{(\Delta\nu_{1/2})^2}$

Semnalele Gauss apar în cazul probelor solide unde lărgirile datorate neuniformității cîmpului magnetic și neomogenității probelor sînt dominante.

2.1.4. DESCRIEREA MACROSCOPICĂ A REZONANȚEI MAGNETICE

Pentru a descrie comportarea momentelor magnetice microscopice la rezonanță sau în apropierea ei, Bloch a propus un set de ecuații macroscopice pentru componentele momentului magnetic al unității de volum (magnetizării), care derivă din următoarele ipoteze :

— Ecuația de mișcare a vectorului magnetizare al unui ansamblu de particule magnetice aflat într-un cîmp magnetic static B este

$$\frac{d\boldsymbol{M}}{dt}=\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{B}. \tag{2.38}$$

— Revenirea la echilibru a magnetizării longitudinale (componenta magnetizării după direcția cîmpului B) este descrisă de ecuația

$$\frac{dM_z}{dt}=\frac{M_0-M_z}{T_1}, \tag{2.39}$$

unde T_1 a fost numit de Bloch timp de relaxare longitudinală și coincide în cazul lichidelor cu timpul de relaxare spin-rețea introdus mai înainte cu ocazia descrierii microscopice a fenomenului de RM (relația (2.22)).

— Dacă printr-un proces oarecare (de exemplu un impuls de r. f. la rezonanță) este creată o componentă transversală vectorului de magnetizare, aceasta se stinge conform ecuațiilor :

$$\frac{d\overline{M}_x}{dt}=-\frac{M_x}{T_2}\quad\text{și}\quad\frac{dM_y}{dt}=-\frac{M_y}{T_2}, \tag{2.40}$$

unde T_2 a fost numit de Bloch timp de relaxarea transversală și, în unele cazuri, coincide cu timpul de relaxare spin-spin.

În prezența cîmpurilor $\boldsymbol{B}$ (după Oz) și $\boldsymbol{B}_1 = 2\boldsymbol{B}_1 \cos(\omega t)$ (după Ox) și a proceselor de relaxare, mișcarea vectorului magnetizare este descrisă de ecuația

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = \gamma M \times B_t - \frac{M_x \boldsymbol{i} + M_y \boldsymbol{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\boldsymbol{k}, \tag{2.41}$$

unde $\boldsymbol{B}_t = \boldsymbol{B} + \boldsymbol{B}_1$.

Soluția stării staționare a ecuației (2.41) este următoarea.

$$M_x = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)\, 2B_1 \cos \omega t + 2\, B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2},$$

$$M_y = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{2B_1 \cos \omega t - T_2(\omega_0 - \omega)\, 2B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{2.42}$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_2 B_1^2 T_1 T_2},$$

unde $M_0 = \chi_0 B$, $\chi_0 = N\mu^2/kT$ iar $\omega_0 = \gamma B$.

De regulă efectul cîmpului B_1, presupus polarizat după axa Ox, este descris cu ajutorul susceptibilităților χ' și χ'', numite susceptibilități Bloch și definite prin relațiile :

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2^2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1\, T_2},$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \tag{2.43}$$

Cu aceste definiții componentele transversale ale magnetizării devin :

$$M_x = 2B_1(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t),$$

$$M_y = 2B_1(-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t), \tag{2.44}$$

iar expresia puterii absorbite de la cîmpul B_1 este

$$\mathcal{P} = -\overline{\boldsymbol{M} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}_1}{\mathrm{d}t}} = 2B_1^2 \chi'' \omega = \frac{\chi_0 \omega_0 B_1^2 T_2\, \omega}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \tag{2.45}$$

Comparînd expresiile (2.45) și (2.14), ambele exprimînd puterea de r. f. absorbită la rezonanță, și considerînd $\gamma^2 B_1^2 \ll 1/T_1 T_2$, rezultă pentru

funcția de formă următoarea expresie

$$f(\nu) = 2T_2/[1 + 4\pi^2 T_2^2(\nu_0 - \nu)^2]. \qquad (2.46)$$

Funcția (2.46) este o funcție Lorentz întrucît coincide cu funcția (2.36) dacă $T_2 \to T_2/\pi$, deci teoria macroscopică a lui Bloch conduce la semnale de RM de formă Lorentz.

Privind expresia (2.45) pentru puterea de r. f. absorbită, se observă că descrierea dependenței de frecvență a semnalului de absorbție de RM (care este proporțional cu puterea de r. f. absorbită) este dată de susceptibilitatea Bloch χ'' (fig. 2.6).

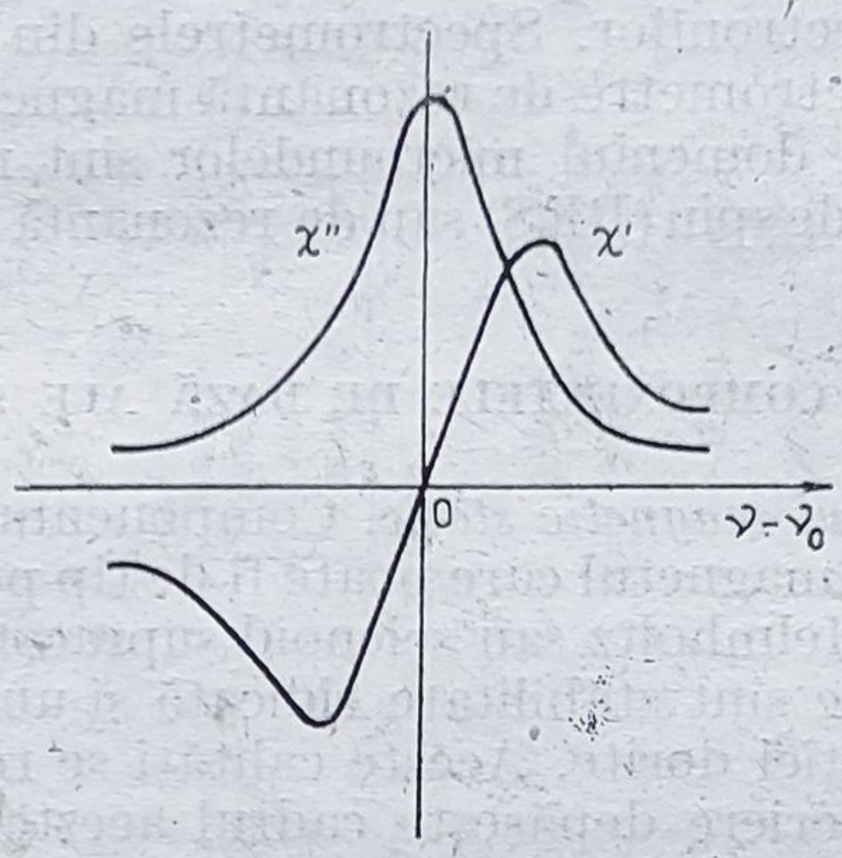


Fig. 2.6. — Formele semnalului de RM conform teoriei Block: χ'' — pentru semnalul de absorbție și χ' — pentru semnalul de dispersie.

Printr-o modificare convenabilă a aparaturii este posibil să se observe și componenta lui M_x în fază cu cîmpul B_1, adică proporțională cu χ', deci de forma $(\nu_0 - \nu)/[1 + 4\pi^2 T_2^2(\nu_0 - \nu)^2]$. Aceasta ar fi forma de dispersie a semnalului de RM sau derivata formei de absorbție.

Revenind la expresia (2.45), se mai observă că la rezonanță, cînd $\omega = \omega_0$, numitorul devine $(1+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)$ și coincide cu factorul de saturare definit în cadrul descrierii microscopice a rezonanței magnetice (relația (2.30)).

2.1.5. PRINCIPIILE EXPERIMENTALE ÎN REZONANȚA MAGNETICĂ

Absorbția de rezonanță magnetică poate fi observată dacă sînt îndeplinite următoarele condiții de bază :

— substanța analizată conține un ansamblu de particule cu momente magnetice nenule, adică un sistem paramagnetic (electronic sau nuclear) ;

— substanța analizată este plasată într-un cîmp magnetic static B care produce scindarea nivelelor energetice în nivele Zeeman (electronice sau nucleare), și într-un cîmp magnetic oscilant B_1 a cărui cuante asociate de energie sînt egale cu distanțele dintre nivelele Zeeman între care se pot induce tranziții ;

— cîmpul magnetic oscilant B_1 este polarizat perpendicular pe cîmpul magnetic static B, iar

— dispozitivul experimental permite modificarea liniară (în timp) fie a frecvenței cîmpului oscilant B_1, fie a intensității cîmpului static B, pentru

a se putea „căuta" condiţiile de RM (relaţia (2.1)), deci de a se desfăşura intensităţile semnalelor după o scală liniară în frecvenţă sau cîmp.

În consecinţă, aparatul numit spectrometru de rezonanţă magnetică (deoarece baleind frecvenţa ν sau intensitatea cîmpului B permite desfăşurarea condiţiilor de rezonanţă sub formă de spectre) trebuie să aibă schema de bază din figura 2.7.

În domeniul de valori ale cîmpului magnetic B de la 1 la 7 T se disting două tipuri de spectrometre de RM : unul în care frecvenţa cîmpului oscilant B_1 este în domeniul de radiofrecvenţă ($1 \div 500$ MHz) şi care permite observarea absorbţiilor datorate paramagnetismului nucleelor, şi celălalt în care frecvenţa cîmpului B_1 este în domeniul microundelor ($3 \div 200$ GHz) şi care permite observarea absorbţiilor datorate paramagnetismului electronilor. Spectrometrele din domeniul frecvenţelor radio sînt numite spectrometre de rezonanţă magnetică nucleară (RMN), iar spectrometrele din domeniul microundelor sînt numite spectrometre de rezonanţă electronică de spin (RES) sau de rezonanţă paramagnetică electronică (RPE).

2.1.5.1. COMPONENTELE DE BAZĂ ALE SPECTROMETRELOR DE RM

Cîmpul magnetic static. Componenta de bază a oricărui spectrometru de RM este magnetul care poate fi de tip permanent, electromagnet, pereche de bobine Helmholtz sau selenoid supraconductor. Condiţiile impuse cîmpului magnetic sînt stabilitate ridicată şi uniformitate în regiunea probei adecvată rezoluţiei dorite. Aceste calităţi se realizează prin mai multe metode, a căror descriere depăşeşte cadrul acestei lucrări. De exemplu, stabilităţi de ordinul a 10^{-9} B/h se obţin utilizînd în ordine o stabilizare bună a sursei de curent, stabilizarea fluxului magnetic şi, în final, fixarea cîmpului B pe o valoare ce corespunde unui semnal de RM zis de control.

Baleiajul cîmpului magnetic (pentru căutarea semnalelor) se face fie cu ajutorul unui cîmp magnetic auxiliar de intensitate liniar variabilă, fie modificînd liniar curentul de excitare al electromagnetului sau frecvenţa cîmpului B_1. Aceste variaţii sînt comandate astfel încît ele sînt sincrone cu deflexia pe axa Ox a unui inscriptor XY sau osciloscop catodic, obţinîndu-se astfel scala absciselor spectrului, care, evident, trebuie să acopere domeniul condiţiilor de RM.

Cîmpul magnetic oscilant şi detecţia semnalului. A doua componentă de bază a spectrometrului de RM este partea care realizează cîmpul B_1. Acest cîmp se obţine cu bobine, în domeniul frecvenţelor radio, şi cavităţi, în domeniul microundelor. Generatorul care alimentează bobinele sau cavităţile va fi evident un oscilator de r. f., în primul caz, şi un generator de microunde, în al doilea caz. În ambele cazuri generatorul trebuie să se comporte la ieşire ca un generator de curent sau putere constantă, permiţînd punerea în evidenţă a absorbţiilor de RM după cum urmează.

În cazul frecvenţelor radio : în afara condiţiei de rezonanţă, circuitul rezonant paralel a cărei bobină înconjoară proba şi crează cîmpul B_1 este perfect acordat, tensiunea pe el fiind proporţională cu $QL\omega$, unde Q este factorul de calitate iar $L\omega$ impedanţa bobinei. La rezonanţă, datorită absorbţiei de energie de către probă, scade factorul de calitate (proba introducînd o rezistenţă suplimentară în circuit), deci se diminuează tensiunea pe circuit. Această scădere de tensiune de r. f. după o amplificare şi detecţie, constituie semnalul de absorbţie de RM. Pentru a exista posibilitatea amplificării cît mai mari a absorbţiei de r. f., circuitul rezonant este înglobat într-o

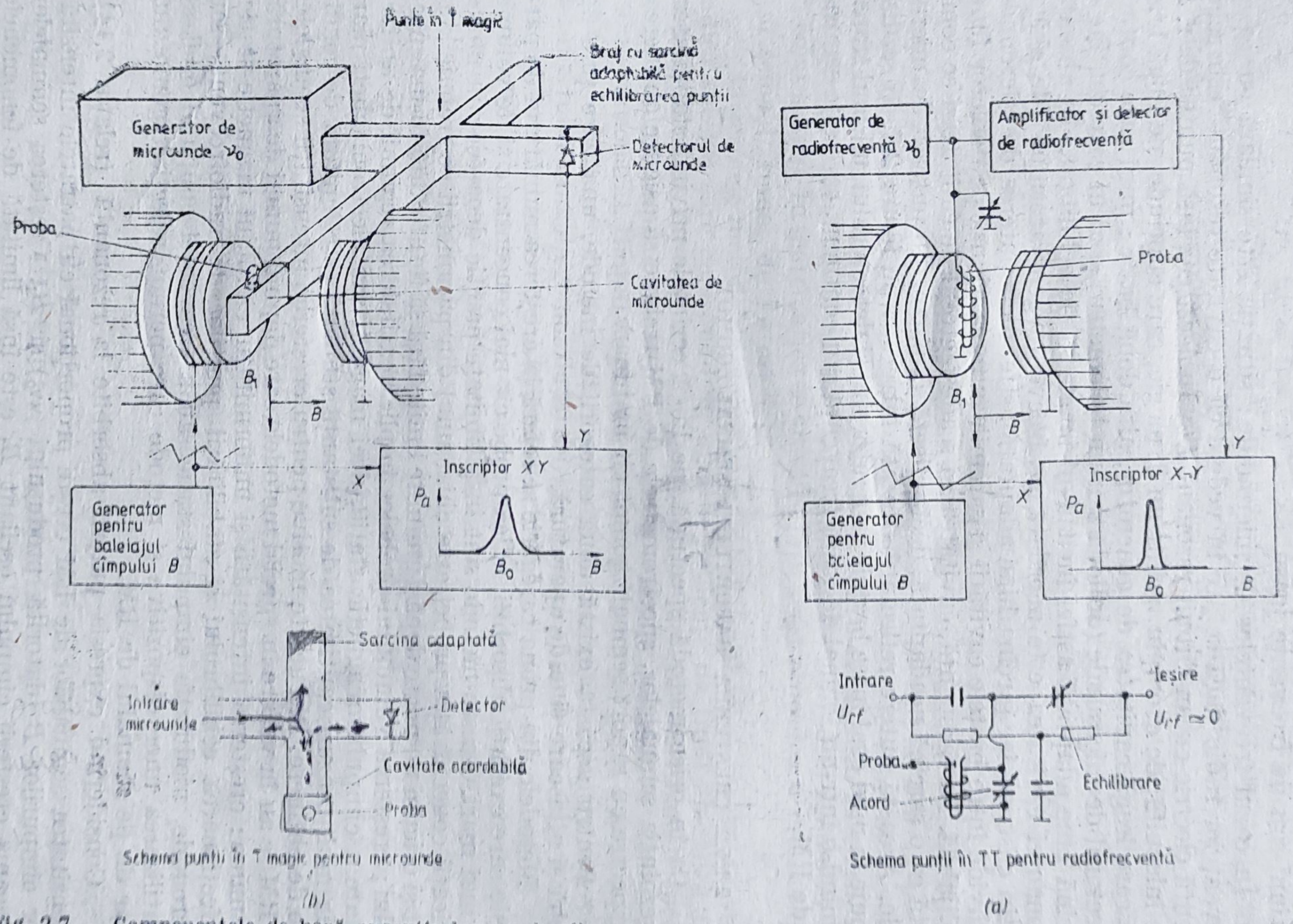


Fig. 2.7. — Componentele de bază, exceptînd sursa de alimentare a electromagnetului, pentru spectrometrele de rezonanță magnetică în domeniul radiofrecvențelor (*a*) și microundelor (*b*).

punte de r. f. (fig. 2.7 *a*) astfel încît la ieșirea punții este o tensiune foarte mică care poate fi mult amplificată fără saturarea amplificatorului. De notat că amplificarea în domeniul frecvențelor radio este mai avantajoasă în ceea ce privește raportul semnal/zgomot decît amplificarea tensiunilor continui sau de frecvențe joase.

În cazul frecvențelor de microunde : situația este similară cu cazul frecvențelor radio dacă se are în vedere că o cavitate rezonantă este echivalentă electric cu un circuit rezonant *LC*. În acest caz însă puntea de r. f. este înlocuită, de exemplu, printr-un T magic, care cuprinde, pe lîngă brațele care leagă cavitatea de generator, alte două brațe : unul care conține detectorul de microunde (o diodă sau un bolometru) și altul care conține o sarcină bine adaptată astfel încît T-ul magic să fie echilibrat. În absența rezonanței cavitatea este acordată pe frecvența generatorului (de obicei de tip clistron) iar sarcina bine adaptată astfel încît puterea de microunde se divide între brațele cavității și sarcinii, puterea ajunsă pe detector fiind neglijabilă. La rezonanță, cavitatea își scade factorul de calitate și se comportă ca o sarcină neadaptată, deci reflectă o parte din puterea de microunde. Această putere reflectată (trasată întrerupt pe figura 2.7. *b*) se distribuie în mod egal între brațele generatorului și detectorului, ultimul transformînd-o într-un semnal de joasă frecvență sau continuu, care este semnalul de RM.

2.1.5.2. CREȘTEREA RAPORTULUI SEMNAL/ZGOMOT

Ca în orice metodă spectrală, pe lîngă cerințele privind stabilitatea și rezoluția semnalelor, spectrometrele de RM trebuie să asigure obținerea de spectre cu raport semnal/zgomot cît mai mare.

Pentru aceasta există două categorii de metode, una care ține de probă și alta care ține de aparatură.

Metodele din prima categorie se referă la creșterea numărului de particule care execută absorbții, adică probe cît mai concentrate și de volume cît mai mari. Aceste metode sînt însă limitate practic deoarece : în multe aplicații concentrația probei este chiar unul din parametrii ce trebuie studiat și oricum nu poate depăși anumite limite fără să fie afectată forma spectrului ; creșterea volumului probelor implică extinderea regiunii de uniformitate a cîmpului magnetic static, deci magneți sau electromagneți mari și, în multe cazuri cantitatea de substanță studiată este limitată de condițiile de obținere. Din aceste motive pentru creșterea intensității semnalelor de RM se au în vedere în special metodele care depind numai de aparatură, și anume : creșterea intensității și uniformității cîmpului magnetic static, perfecționarea echilibrului și stabilității punților de radiofrecvență sau microunde, modulația cîmpului static sau a frecvenței cîmpului oscilant și utilizarea unor dispozitive și metode care permit rejecția zgomotului chiar de pe semnalul de RM.

Considerînd expresia puterii absorbite la rezonanță (relația 2.14), intensitatea semnalelor de RM crește proporțional cu patratele intensităților cîmpurilor B (datorită produsului $\nu\nu_0$) și B_1. Creșterea semnalelor pe seama creșterii cîmpului oscilant B_1 este însă limitată de fenomenele de saturare (vezi relația (2.28)). În ceea ce privește cîmpurile magnetice, intensitatea lor a crescut în cei peste 25 de ani de exploatare a metodelor spectroscopiei de RM de la zecimi de Tesla la început, la $6 \div 7$ T în spectrometrele actuale cu magneți supraconductori. Această creștere a per-

mis nu numai îmbunătățirea de zeci și sute de ori a raportului semnal/zgomot, dar și îmbunătățirea de zeci de ori a puterii de rezoluție a spectrometrelor.

O metodă utilizată în toate spectrometrele este modulația, fie a cîmpului magnetic static, fie a frecvenței cîmpului oscilant, cu frecvențe mult mai mici decît frecvențele de RM. Această tehnică permite, pe lîngă o amplificare selectivă și detecția sincronă cu frecvența de modulație, și ajustarea semnalelor între formele de absorbție normală și dispersie.

Problema creșterii raportului semnal/zgomot a constituit în ultimii zece ani o preocupare majoră, poate principala preocupare a producătorilor de aparatură, și a fost determinată de interesul crescînd în studierea unor particule mai puțin sensibile datorită, fie raportului giromagnetic mic, fie concentrației naturale scăzute. Metoda care practic a revoluționat posibilitățile spectroscopiei de RM actuale se bazează pe rejecția zgomotului cu ajutorul calculatoarelor electronice rapide.

Creșterea sensibilității spectrometrelor cu ajutorul calculatoarelor electronice constă, în principiu, din repetarea (să zicem) de n ori a spectrului și memorarea de fiecare dată a acestuia în aceleași locașuri de memorie. În final, după un număr mare de însumări, este normal ca în locașurile care nu corespund semnalelor media conținutului să fie zero, deci zgomotul este mediat la zero. În matematică se arată că prin acest procedeu se crește raportul semnal/zgomot de $\sqrt{n}$ ori.

În primele metode de acumulare calculatorul citea spectre normale, adică spectre care corespundeau unei dependențe de tipul absorbție-frecvență. Întrucît din considerente nediscutate aici obținerea unui spectru convențional implică trecerea lentă peste semnale (realizarea condiției de stare staționară), timpul de baleiaj trebuie să fie de cel puțin cîteva minute pentru fiecare spectru. Aceasta înseamnă, de exemplu, că pentru o creștere a raportului semnal/zgomot de 10 ori sînt necesare 100 de treceri peste spectru, ceea ce durează $500 \div 1\,000$ minute. Aceste durate sînt de regulă mult prea lungi atît pentru exploatarea economicoasă a aparaturii, cît în special datorită imposibilității menținerii îndelungate a spectrometrului la parametrii optimi de lucru, fără a face reajustări. Denumirea acestei tehnici este CAT (computer averaging of transients). În tehnica dezvoltată ulterior, calculatorul citește nu spectrul normal, ci transformata Fourier a acestuia, adică o dependență absorbție-timp. Avantajul principal al acestei tehnici este că timpul de trecere peste spectru este de numai cîteva secunde, trebuind să fie comparabil cu timpii de relaxare spin-rețea. Cîștigul în raportul semnal/zgomot al spectrelor de RMN de î. r. prin această tehnică este de aproximativ zece ori mai mare decît în cazul tehnicii CAT, dacă duratele de acumulare sînt aceleași. Tehnica acumulării rapide, cunoscută sub denumirea de PFT (puls Fourier transform) s-a dezvoltat în special pentru observarea semnalelor de RM ale nucleelor.

2.1.6. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ: PARTICULARITĂȚI ȘI METODE

Aplicațiile principale ale fenomenului de RM sînt în domeniul analizei structurii moleculelor și ionilor. În funcție de particula magnetică observată, se disting două metode principale: *spectroscopia de rezonanță magne-*

tică nucleară (*RMN*), care se bazează pe paramagnetismul nucleelor, și *spectroscopia de rezonanță electronică de spin* (*RES*), care studiază paramagnetismul electronilor. Descrierea acestor metode se va face în capitolele următoare, aici prezentîndu-se cîteva particularități ale spectroscopiei de RM în general

2.1.6.1. PARTICULARITĂȚILE SPECTROSCOPIEI DE RM

Spectroscopia de RMN se referă la tranziții a căror frecvențe sînt în domeniul 2 kHz ÷ 500 MHz, limita de jos a domeniului corespunzînd rezonanței magnetice a protonilor în cîmpul magnetic terestru, în timp ce spectroscopia de RES are domeniul 3 ÷ 200 GHz. Deși domeniul de frecvențe este foarte extins (2 kHz ÷ 200 GHz), spectroscopia de RM are cîteva particularități care o diferențiază net de metodele spectrale din domeniul undelor infraroșii, vizibile, ultraviolete și radiațiilor X.

1. Radiațiile electromagnetice care excită tranzițiile de RM sînt produse de generatori electronici ale căror frecvențe pot fi prescrise și măsurate cu precizie considerabilă. În consecință, imprecizia $\Delta\nu$ a măsurătorilor frecvenței de RM este mult mai mică decît lățimea $\Delta E/h$ a nivelelor între care se induc tranzițiile, deci spectroscopia de RM poate fi utilizată pentru determinarea timpilor de viață ai particulelor pe aceste nivele.

2. În experiențele (clasice) de RM, la un moment dat de timp se excită o porțiune $\Delta\nu$ foarte îngustă din domeniul spectral. Cum și energia fotonilor care excită această bandă este foarte mică (întrucît corespunde undelor hertziene), rezultă că puterea necesară excitării este mult mai mică decît în celelalte domenii spectrale.

Pe de altă parte, cu puteri rezonabile de radiofrecvență sau microunde se pot crea densități spectrale foarte mari de fotoni. Conform teoriei cuantice a radiației, în prezența unor densități mari de fotoni tranzițiile induse (absorbții și emisii) sînt mult mai probabile decît emisiile spontane: într-adevăr, în spectroscopia de RM, spre deosebire de spectroscopia optică, efectele emisiei spontane sînt complet neglijabile. De exemplu, probabilitatea unei emisii spontane în rezonanța magnetică protonică este de $1/10^{18}$ ani, în timp ce în domeniul radiației vizibile o emisie spontană se produce cu o viteză de $10^{10} \div 10^{13}$ tranziții/secundă.

Două din consecințele faptului că emisia spontană este complet neglijabilă în spectrele de RM sînt următoarele: (1) nivelele Zeeman sînt mult mai înguste decît nivelele între care se produc tranzițiile optice, deci semnalele de RM sînt foarte ascuțite în comparație cu benzile din spectrele optice, și (2) descrierea tranzițiilor de RM, care sînt în exclusivitate tranziții induse, nu necesită neapărat formalismul cuantic, tratarea clasică permițînd evidențierea tuturor caracteristicilor. Precizăm că a doua consecință este legată de faptul că emisia spontană nu poate fi descrisă decît apelînd la formalismul cuantic.

Faptul că nivelele Zeeman sînt înguste prin lipsa emisiei spontane are însă și următorul dezavantaj: intensitatea semnalelor de RM nu poate fi crescută decît limitat prin creșterea intensității cîmpului electromagnetic B_1 datorită fenomenului de saturare. În spectroscopia optică, saturarea este neglijabilă întrucît emisia spontană restabilește instantaneu distribuția de echilibru termic a populațiilor nivelelor.

3. O altă caracteristică importantă a radiației produse de generatorii electronici este coerența, deci din punct de vedere clasic componentele cîmpului electromagnetic sînt funcții armonice de timp, deci cu faze bine definite și constante. Aceasta permite să se admită, de exemplu, că la toate particulele magnetice din sistem cîmpurile B_1 se rotesc în fază, sau precesiile Lamor ale momentelor magnetice microscopice au aceeași fază. În consecință, faza comună a precisiilor microscopice permite să se considere că vectorul magnetizare (macroscopică) al probei efectuează o precesie în jurul cîmpului B în fază cu rotirea cîmpului B_1, explicîndu-se astfel valabilitatea ipótezelor teoriei Bloch a RM.

4. Sensibilitatea metodelor spectroscopiei de RM este mult mai mică decît a metodelor spectroscopiilor optice din următoarele motive : excesul de populații dintre nivelele implicate în tranzițiile de RM este extrem de mic (de ordinul $10^{-6}\ N_0$ în RMN și $10^{-3}\ N_0$ în RES), iar energia fotonului asociat cîmpului oscilant este, de asemenea, mică.

Pentru a se compensa, măcar parțial, acest dezavantaj, spectroscopia de RM se practică pe probe mult mai concentrate decît celelalte metode spectrale.

2.1.6.2. METODE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

În rezumat, absorbția de RM obținută în condiții de echilibru termodinamic (populațiile nivelelor Zeeman perturbate neglijabil de cîmpul oscilant) poate fi privită ca rezultatul a două procese competitive, relaxarea spin-rețea care tinde să mențină distribuția Boltzman a populațiilor nivelelor Zeeman, și cîmpul electromagnetic (oscilant), care tinde să egalizeze aceste populații. Pe de altă parte, absorbția de RM poate fi considerată și ca rezultatul precesiei forțate a magnetizării macroscopice a probei în cîmpurile magnetice static și oscilant.

O altă interacție importantă în absorbția de RM este aceea dintre spinii particulelor. Efectele acestei interacții, numite spin-spin, cresc odată cu concentrația și scăderea gradului de libertate a particulelor și constau din lărgirea semnalelor (prin cîmpurile magnetice locale) și din asigurarea unei căi de schimb de energie între spini. Aceasta face ca solidele să se caracterizeze prin semnale mult mai largi decît lichidele, în ultimile, interacțiile fiind anulate de mișcarea moleculară aleatorie.

În funcție de domeniile frecvențelor de RM și de lărgirea semnalelor se disting cîteva metode de sine stătătoare.

În domeniul frecvențelor radio : *Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție* (*RMN de î. r.*), pentru lichidele diamagnetice, și *Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară de bandă largă* (*RMN de b. l.*), pentru solide.

În domeniul microundelor : *Spectroscopia de rezonanță electronică de spin* (*RES*) *sau de rezonanță paramagnetică electronică* (*RPE*).

O altă metodă care de obicei este încadrată în spectroscopia de RM de radiofrecvență este *Spectroscopia de rezonanță nucleară de cuadrupol* (*RNC*). Această metodă se bazează pe interacțiile nucleelor cu cîmpurile electrice și magnetice realizate prin intermediul momentelor electrice de cuadrupol, deci nu este de fapt o metodă de rezonanță magnetică.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Abragam, *Phe Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
2. P.W. Anderson, *A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange and Motion*, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
3. E.R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1955.
4. N.M. Auerbach, *Magnetic Resonance and Radiofrequency Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, 1969.
5. R. Blinc, *Magnetic Resonance and Relaxation*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
6. F. Bloch, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
7. F. Bloch, *Dynamical Theory of Nuclear II*, Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
8. F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, *Nuclear Induction*, Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
9. N. Bloembergen, *Nuclear Magnetic Relaxation*, Benjamin, New York, 1961.
10. N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Poud, Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
11. J.H. Bradbury (editor), *Bulletin of Magnetic Resonance*, The Franklin Institute Press, Philadelphia, 1979, jurnal periodic pentru articole monografice din RMN, RES și RNC.
12. D. Browning, *Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1969.
13. A. Carrington, A.D. McLachlen, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1966.
14. C.K. Coogan, N.S. Ham, S.N. Stuart, J.R. Pilbrow, G. Wilson, *Magnetic Resonance*, Plenum Press, New York, 1970.
15. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (editori), NMR: *Basic Principles and Progress*, volumele 1—20. Springer Verlag, Berlin, 1969—1981.
16. W.T. Dixon, *Theory and Interpretation of Magnetic Resonance Spectra*, Plenum Press, London, 1971.
17. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
18. A. Erbeia, *Resonance Magnetique*, Masson, Paris, 1969.
19. H.G. Hecht, *Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.
20. D.J.E. Ingram, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Butterworths, London, 1967.
21. C. Kittel, *Introducere în fizica corpului solid*, Edit. tehnică, București, 1972.
22. R. Kubo, K. Tomita, *A General Theory of Magnetic Resonance Absorbtion*, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
23. W. Low, *Paramagnetic Resonance, Academic Press*, New York, 1963.
24. K.A. McLauchlan, *Magnetic Resonance*, Oxford University Press, 1975.
25. R.J. Myers, *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy*, Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, 1973.
26. C.P. Jr. Poole, H.A. Farrah, *The Theory of Magnetic Resonance*, Wiley, New York, 1972.
27. E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Resonance Absorbtion by Nuclear Magnetic Moments in Solids*, Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
28. I.I. Rabi, S. Millman, P. Kursh, J.R. Zacharias, Phys. Rev., **53**, 495 (1938) și **55**, 526 (1939).
29. A.G. Redfield, *On the Theory of Relaxation Processes*, IBM Journal, **1**, 19 (1957).
30. A.K. Saha, T.P. Das, *Theory and Applications of Nuclear Induction*, Calcutta, 1959.
31. C.D. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963.
32. H.C. Torrey, *Bloch Ecuations with Diffusion Terms*, Phys. Rev., **104**, 563 (1956).
33. I. Ursu (editor), *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, București — Proc. XVI th Colloque AMPERE, București, 1971, *Rezonanța magnetică în compuși cu uraniu*, Edit. Academiei, București, 1979.
34. R.K. Wagness, F. Bloch, *The Dynamical Theory of Nuclear Induction*, Phys. Rev., **89**, 728 (1953).
35. J.C. Waugh, (editor), *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press, New York, vol. 1, 1965; vol. 2, 1967; vol. 3, 1968.
36. J.E. Wertz, *Nuclear and Electronic Spin Resonance*, Chem. Rev., **55**, 829 (1955).
37. D.H. Whiffen, *Spectroscopia*, Edit. științifică, București , 1970.
38. E. Zavoiski, J. Fiz., U.R.S.S., **9**, 447 (1945).

2.2. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE

Spectroscopia de RMN de î.r. este o metodă de RM utilizată pentru studiul structurii moleculare la compuși diamagnetici aflați în stare lichidă (inclusiv soluții) sau gazoasă. Această metodă se bazează pe paramagnetismul nucleelor, deci originea liniilor de absorbție de RMN sînt tranzițiile induse între nivele Zeeman nucleare.

Ca și alte tipuri de spectre, spectrele de RMN pot fi descrise prin poziția, forma și intensitatea liniilor spectrale, care la rîndul lor depind de structura moleculei, anume de atomii constituienți, de distribuția sarcinii electronice, de vitezele proceselor de relaxare magnetică și de schimb inter- și intramolecular dintre atomi etc.

Lărgimea semnalelor de RMN în lichide, gaze și solide

Spre deosebire de solide, unde semnalele sînt largi (de $10^3 \div 10^5$ Hz) și de forme mai mult gaussiene, lichidele și gazele au semnale de RMN înguste (de 0,1 ÷ 10 Hz) și de forme mai mult lorentziene (fig. 2.8).

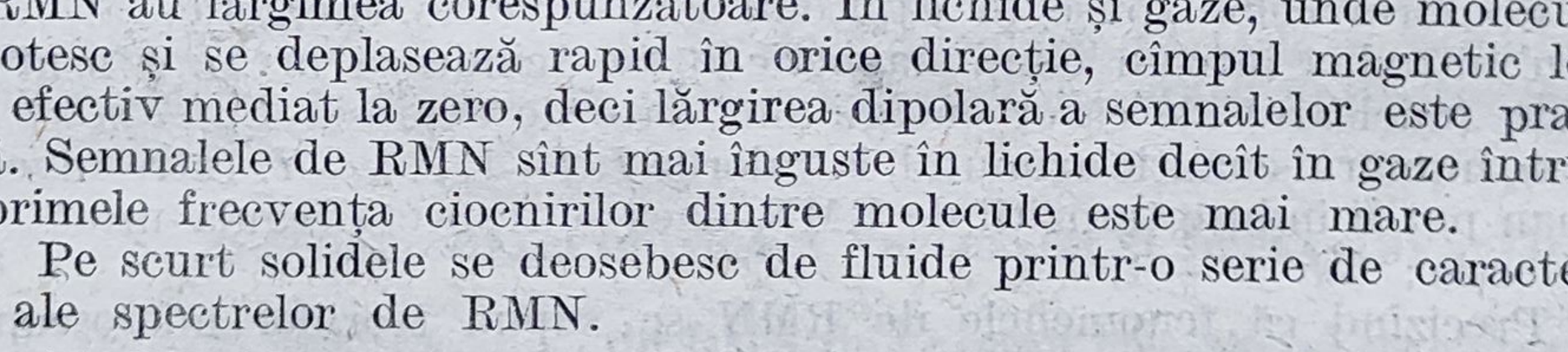


Fig. 2.8. — Semnalele de RMN pentru o moleculă aflată în stările solidă (*S*), lichidă (*L*) și gazoasă (*G*).

Aceste deosebiri sînt datorate efectelor de mediere pe care mișcarea de agitație termică le are asupra cîmpului magnetic local. În solide, unde moleculele și ionii au poziții relativ fixe, acest cîmp creat de nucleele vecine la nucleul investigat poate fi de cîteva zeci de Gs deci semnalele de RMN au lărgimea corespunzătoare. În lichide și gaze, unde moleculele se rotesc și se deplasează rapid în orice direcție, cîmpul magnetic local este efectiv mediat la zero, deci lărgirea dipolară a semnalelor este practic nulă. Semnalele de RMN sînt mai înguste în lichide decît în gaze întrucît în primele frecvența ciocnirilor dintre molecule este mai mare.

Pe scurt solidele se deosebesc de fluide printr-o serie de caracteristici ale spectrelor de RMN.

(1) Lărgimea mică a semnalelor face ca spectrele fluidelor să fie sensibile la efecte cum sînt ecranarea magnetică și cuplajul scalar dintre nuclee. Aceste efecte sînt complet mascate în solide de către interacția magnetică dipolară.

(2) Caracterul izotropic al mișcării moleculare în fluide face ca paramaterii spectrelor lor să fie mărimi izotropice, scalare. În contrast, spectrele solidelor cristaline se descriu prin parametri anizotropici, adică prin mărimi vectoriale sau tensoriale.

(3) Medierea la zero a lărgimii dipolare în fluide face ca lărgimea semnalelor acestora să depindă în principal numai de viteza relaxării spin-rețea, deci în lichide și gaze timpii T_1 și T_2 sînt comparabili ca mărime.

2.2.1. PRINCIPIILE SPECTROSCOPIEI DE RMN DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE

În această secțiune se vor prezenta și explica originea și particularitățile spectrelor de RMN de î.r.

2.2.1.1. PARAMAGNETISMUL NUCLEELOR ȘI CONDIȚIA DE RMN

Nucleele care pot interacționa cu cîmpurile magnetice trebuie să posede momente magnetice, deci spini nucleari diferiți de zero. Se constată că între numerele cuantice de spin (notate cu I) și numerele atomice și de masă există următoarea corespondență:

numărul de masă	numărul atomic	numărul cuantic de spin (I)
impar	impar sau par	1/2, 3/2, 5/2, . . .
par	impar	1, 2, 3, ...
par	par	0

Proprietățile de spin la principalele nuclee studiate prin RMN sînt date în tabelul 2.2.

Toate nucleele cu numărul cuantic de spin diferit de zero posedă momente de dipol magnetic (notate cu μ). În plus, nucleele cu $I \geqslant 1$ posedă și momente electrice de cuadrupol (notate cu eQ).

Între momentele magnetice $\boldsymbol{\mu}$ și momentele de spin $\boldsymbol{P}$ există o relație de proporționalitate

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{P} \text{ sau } \boldsymbol{\mu} = g_N \mu_N \boldsymbol{P}/\hbar, \tag{2.47}$$

unde γ este raportul magnetomecanic nuclear, g_N — factorul Landé nuclear, iar μ_N — magnetonul nuclear ($\mu_N = e\hbar/4\pi m_p$ cu m_p masa protonului).

Conform celor spuse în capitolul 2.1, nivelele energetice ale unui nucleu introdus într-un cîmp magnetic B_0 se scindează în $2I + 1$ nivele Zeeman (nucleare) ale căror energii sînt date de expresia $E_m = m\gamma\hbar B_0$, unde m, numărul cuantic azimutal, ia valorile $I, I-1, \ldots, -I$. Între nivelele Zeeman pot fi induse tranziții de RMN dacă se respectă regula următoare de selecție: $\Delta m = \pm 1$.

Precizînd că fenomenele de RMN se supun teoriilor microscopică și macroscopică prezentate în capitolul 2.1, aici se va reaminti numai expresia frecvenței de RMN

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi)\, B_0, \tag{2.48}$$

care de altfel este perfect identică cu condiția (2.1) din capitolul precedent.

Nucleul investigat cel mai mult prin spectroscopia de RMN este protonul, adică nucleul de hidrogen (^{1}H). Alte nuclee mult investigate

Tabelul 2. 3

Proprietăţile de spin pentru cîteva nuclee selecţionate

Izotopul	I	Abundenţa naturală	a) $\frac{\gamma}{\mu_N}$	b) $\frac{\gamma}{2\pi}$ (MHz · T^{-1})	c) $Q(10^{-28}\text{m}^2)$	d) Sensibilitatea la cîmp constant
electronul	1/2	–	$-3,184 \cdot 10^3$	27994	–	$7,85 \cdot 10^8$
neutronul	1/2	–	$-3,313$	$-20,165$	–	0,322
^{1}H	1/2	99,98	4,837	42,577	–	1,000
^{2}H	1	0,016	1,212	6,536	0,0028	0,009
^{10}B	3	18,83	2,078	4,575	0,111	0,02
^{11}B	3/2	81,17	3,470	13,660	0,0355	0,165
^{13}C	1/2	1,11	1,216	10,705	–	0,016
^{14}N	1	99,64	0,571	3,076	0,02	0,001
^{15}N	1/2	0,36	$-0,460$	4,315	–	0,001
^{17}O	5/2	0,037	$-2,239$	5,772	$-0,004$	0,029
^{19}F	1/2	100,0	4,550	40,055	–	0,834
^{27}Al	5/2	100,0	4,304	11,094	0,149	0,207
^{29}Si	1/2	4,67	$-0,961$	8,460	–	0,078
^{31}P	1/2	100,0	1,958	17,235	–	0,066
^{33}S	3/2	0,74	0,830	3,266	$-0,064$	0,002
^{35}Cl	3/2	75,5	1,060	4,172	$-0,079$	0,005
^{37}Cl	3/2	24,6	0,882	3,472	$-0,062$	0,003
^{77}Se	1/2	7,50	(0,533)	8,131	–	0,007
^{117}Sn	1/2	7,67	$-1,723$	15,77	–	0,045
^{119}Sn	1/2	8,68	$-1,803$	15,87	–	0,057
^{199}Hg	1/2	16,92	0,865	7,612	–	0,006
^{201}Hg	3/2	13,22	$-0,784$	3,08	0,5	0,002

a) Momentele magnetice dipolare în magnetoni nucleari, adică valoarea expresiei

$$g_N \sqrt{I(I+1)}.$$

b) Raportul mecanomagnetic divizat prin $2\pi \cdot 10^6$ sau frecvenţa de RMN la un cîmp de 1 T.

c) Momentul electric de cuadrupol este eQ, unde e este sarcina protonului.

d) Sensibilitatea relativă pentru numere egale de particule (nuclee).

sînt ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P, ^{15}N, care au spinul $I = 1/2$, şi ^{14}N şi ^{2}H (deuteronul), care au spinul $I = 1$. În continuare, pentru prezentarea caracteristicilor spectrelor de RMN de î.r. discuţiile se vor referi la nuclee cu spin $I = 1/2$, deci pentru care cîmpul magnetic exterior produce două nivele Zeeman, unul corespunzînd la $m = +1/2$, deci orientării paralele a spinului cu cîmpul aplicat, şi celălalt la $m = -1/2$, deci orientării antiparalele.

2.2.1.2. ECRANAREA ELECTRONICĂ A NUCLEELOR ŞI DEPLASAREA CHIMICĂ

La bază spectroscopiei de RMN de î.r. stau efectele pe care electronii le au asupra cîmpului magnetic simţit efectiv de nuclee.

Cînd o substanţă este introdusă într-un cîmp magnetic are loc fenomenul de magnetizare, care, la rîndul lui, face ca mărimea efectivă a cîmpului magnetic în interiorul probei să fie diferită de mărimea cîmpului exterior.

Pentru substanţele care nu posedă electroni neîmperechiaţi, numite diamagnetice, cîmpul magnetic în interiorul probei este mai mic decît cîmpul exterior. Substanţele paramagnetice, posedînd electroni neîm-

perecheați, nu sînt de interes în spectroscopia de RMN de î.r. întrucît semnalele lor sînt mult lărgite de relaxarea foarte rapidă a nucleelor prin interacțiile magnetice cu acești electroni.

a) EFECTUL MAGNETIZĂRII LOCALE ASUPRA CONDIȚIEI DE RMN

Magnetizarea la nivelul atomului, moleculei sau ionului este rezultatul mișcării electronilor sub acțiunea cîmpului magnetic aplicat. În figura 2.9 *a* se arată tendința electronilor de a-și orienta traiectoriile

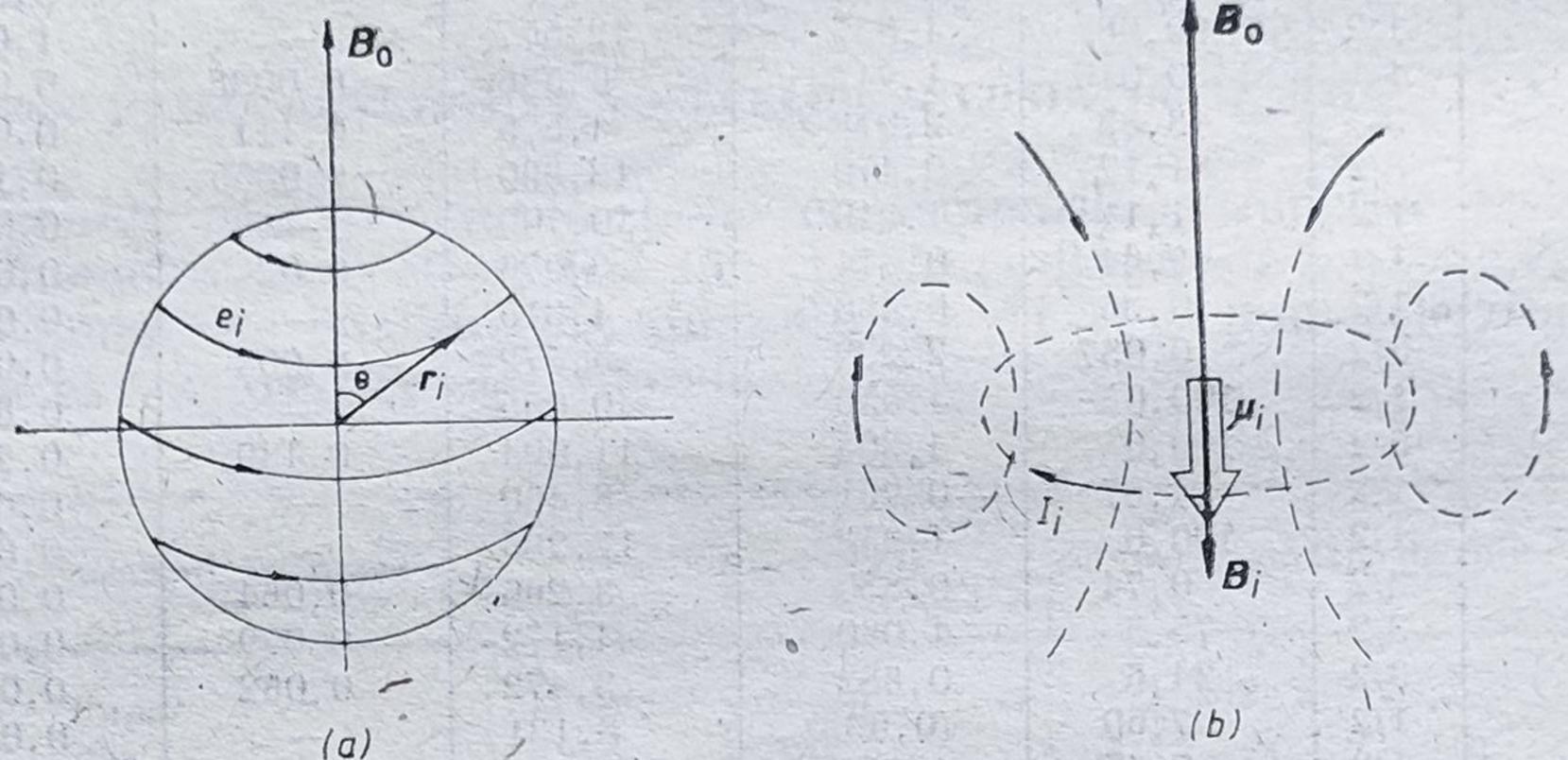


Fig. 2.9. — Magnetizarea locală sau ecranarea electronică; precesiile induse de cîmpul magnetic B orbitelor electronice (a) și cîmpul magnetic secundar asociat precesiei unei orbite (b).

perpendicular pe cîmpul magnetic aplicat B_0 datorită forței Lorentz. Această orientare este de fapt o precesie a orbitelor electronice în jurul cîmpului B_0 care, conform teoriei clasice a magnetismului este echivalentă în cazul unui electron i cu un moment magnetic indus μ_i, a cărui expresie este

$$\boldsymbol{\mu}_i = -(e^2/4m_e)\, r_i^{-2}\, \boldsymbol{B}_0 \sin^2 \theta_i, \tag{2.49}$$

unde r_i este distanța electron-nucleu, iar θ_i unghiul dintre $\boldsymbol{r}_i$ și $\boldsymbol{B}_0$. Cîmpul magnetic B_i produs de momentul μ_i va fi, conform legii lui Lentz, opus cîmpului B_0 în punctele din interiorul orbitei (fig. 2.9. b), deci nucleul va simți un cîmp magnetic rezultant mai mic decît cîmpul aplicat, adică electronul i are pentru nucleu un efect de ecranare magnetică. Pentru a estima cîmpul magnetic total rezultat din precesiile tuturor electronilor din jurul nucleului ar trebui calculat momentul magnetic indus, ceea ce înseamnă integrarea relației (2.49) după r_i și θ_i. Cum momentele induse sînt proporționale cu B_0, și cîmpul magnetic indus va fi proporțional cu cîmpul magnetic aplicat. Notînd cu σ factorul de proporționalitate, cunoscut și sub denumirea de constanta de ecranare, cîmpul magnetic efectiv la nucleu va avea expresia

$$B = B_0\,(1 - \sigma). \tag{2.50}$$

În aceste condiții, frecvența de RM a unui nucleu în cîmpul B_0 va fi dată de expresia

$$\nu = (\gamma/2\pi)B = (\gamma/2\pi)\, B_0(1 - \sigma) = \nu_0(1 - \sigma). \tag{2.51}$$

Constanta de ecranare σ este o mărime adimensională şi cu valori mult mai mici decît unu, motiv pentru care se exprimă în milionimi sau părţi pe milion (ppm). În principiu ea poate fi calculată şi corelată cu susceptibilitatea de volum χ, însă în cazul moleculelor situaţia este mult mai complicată întrucît precesiile electronilor sînt perturbate de existenţa mai multor nuclee. O prezentare a dependenţei constantei σ de particularităţile structurii moleculare va fi dată în secţiunea 2.1.3. Pentru aici este important de reţinut că ea creşte odată cu densitatea de electroni şi, în consecinţă, frecvenţa de RMN a unui nucleu va depinde în primă aproximaţie de distribuţia electronilor din jurul lui, deci de structura chimică a moleculei sau grupei din care face parte.

b. DEFINIREA DEPLASĂRII CHIMICE CA PARAMETRU SPECTRAL

Dependenţa frecvenţei de RMN de distribuţia electronilor din moleculă face ca nuclee de aceeaşi specie să dea semnale de absorbţie la frecvenţe diferite dacă aparţin la grupări chimice diferite. Acest efect se poate cel mai bine ilustra pe un sistem real, de exemplu pentru nucleele de hidrogen (protonii) din molecula de etanol, $CH_3—CH_2—OH$. În această moleculă semnalele de RMN cele mai intense provin de la protoni întrucît nucleele ^{13}C şi ^{17}O sînt foarte rare (vezi tabelul 2.2), iar nucleele ^{12}C şi ^{16}O sînt nemagnetice.

Utilizînd un spectrometru cu cîmpul oscilant B_1 de frecvenţă ν şi un cîmp magnetic static de intensitate B_0 şi omogenitate redusă, absorbţiile de RM ale celor şase protoni din etanol se prezintă ca un semnal larg, lărgimea căruia fiind hotărîtă de neomogenitatea cîmpului magnetic în volumul probei, adică $\Delta\nu \simeq \gamma \Delta B_0$ (fig. 2.10 *a*).

Dacă omogenitatea cîmpului magnetic este crescută, absorbţia de RM a protonilor din etanol se prezintă sub forma a trei semnale (fig. 2.10 *b*) ale căror intensităţi sînt în raportul 1 : 2 : 3. Aceasta sugerează evident că semnalul cel mai intens provine de la protonii grupei metil (CH_3), semnalul din mijloc de la protonii grupei metilen (CH_2), iar semnalul cel mai slab, de la protonul grupei hidroxil (OH).

Faptul că la aceeaşi intensitate a cîmpului magnetic B_0 sînt observate trei semnale arată că cele trei tipuri de protoni se află în cîmpuri magnetice locale puţin diferite unul de celălalt. Conform relaţiei (2.50), aceste diferenţe se datorează ecranărilor electronice diferite, deci distribuţiilor diferite de electroni din jurul acestor protoni. Această explicaţie este confirmată şi de dependenţa de intensitatea cîmpului aplicat B_0 a diferenţelor dintre poziţiile acestor semnale, în figura 2.10 *c* arătîndu-se cum aceste diferenţe cresc faţă de spectrul din figura 2.10 *b* în mod proporţional cu cîmpul magnetic static.

Se poate deci afirma că poziţiile semnalelor de RMN de î.r. vor depinde de vecinătăţile chimice ale nucleelor. Din acest motiv diferenţele dintre poziţiile semnalelor nucleelor aceluiaşi izotop se numesc *deplasări chimice*. Se înţelege că, reciproc, deplasările chimice pot fi utilizate în stabilirea grupei chimice din care face parte nucleul investigat (aici protonul).

Deplasarea chimică se exprimă cantitativ prin parametrul adimensional δ, definit prin oricare din următoarele expresii:

$$\delta(\text{ppm}) = (\sigma_{\text{ref.}} - \sigma) \cdot 10^{-6} \qquad (2.52)$$

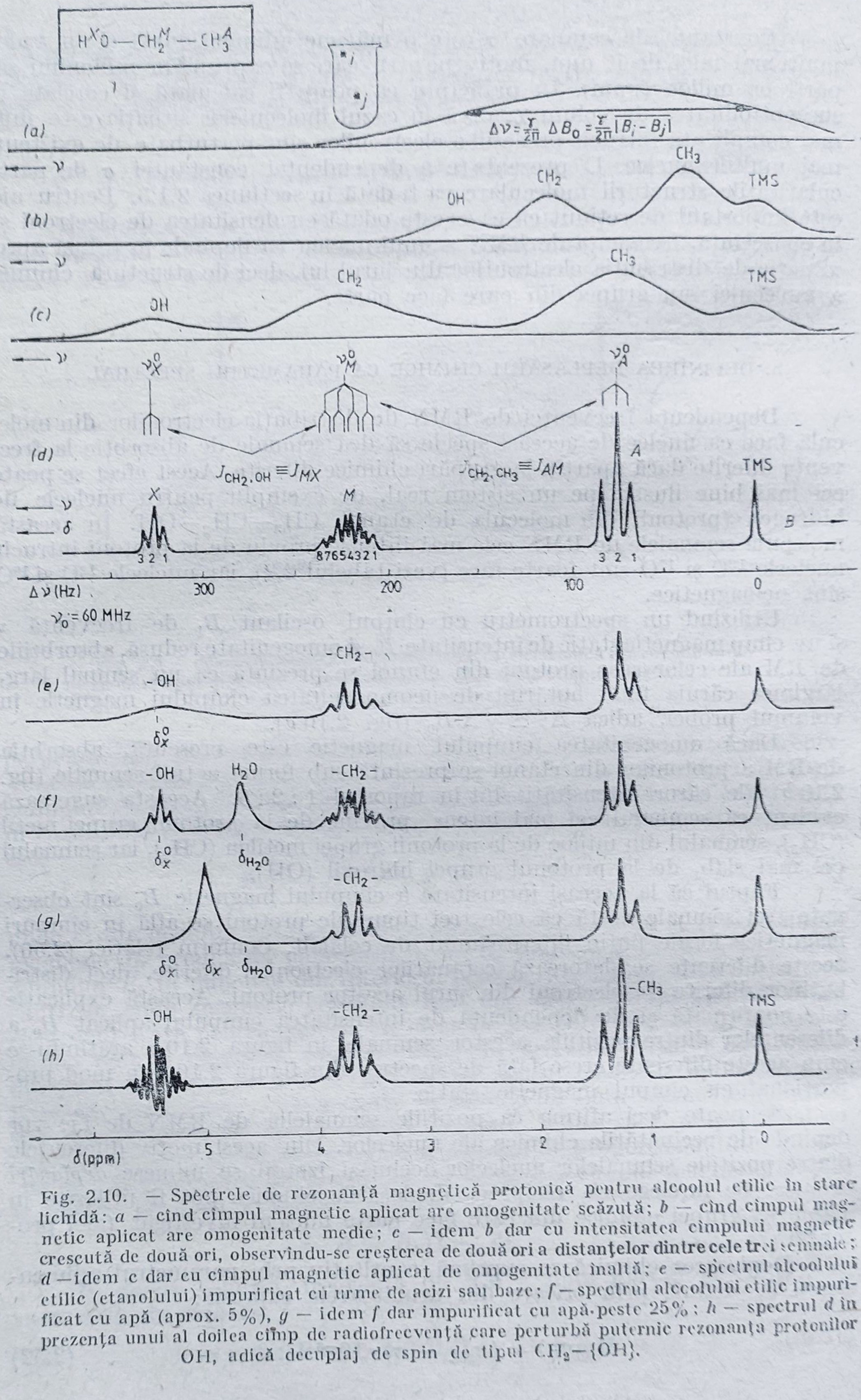


Fig. 2.10. — Spectrele de rezonanță magnetică protonică pentru alcoolul etilic în stare lichidă: *a* — cînd cîmpul magnetic aplicat are omogenitate scăzută; *b* — cînd cîmpul magnetic aplicat are omogenitate medie; *c* — idem *b* dar cu intensitatea cîmpului magnetic crescută de două ori, observîndu-se creșterea de două ori a distanțelor dintre cele trei semnale; *d* — idem c dar cu cîmpul magnetic aplicat de omogenitate înaltă; *e* — spectrul alcoolului etilic (etanolului) impurificat cu urme de acizi sau baze; *f* — spectrul alcoolului etilic impurificat cu apă (aprox. 5%), *g* — idem *f* dar impurificat cu apă peste 25%; *h* — spectrul *d* în prezența unui al doilea cîmp de radiofrecvență care perturbă puternic rezonanța protonilor OH, adică decuplaj de spin de tipul CH_2—{OH}.

în funcție de constanta de ecranare,

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{\text{ref.}}}{\nu_{\text{ref.}}} \cdot 10^{-6} \qquad (2.52')$$

cînd spectrul se obține la cîmp magnetic B_0 constant, și

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{B_{\text{ref.}} - B}{B_{\text{ref.}}} \cdot 10^{-6} \qquad (2.52'')$$

cînd spectrul se obține la o frecvență constantă ν_0 a cîmpului oscilant B_1. În expresiile (2.52), $X_{\text{ref.}}$ înseamnă valoarea parametrului X pentru nucleul (nucleele) unei molecule considerată ca referință sau standard. În spectrele nucleelor ^1H și ^{13}C molecula-referință este tetrametilsilanul (TMS), deci semnalele protonilor sau nucleelor ^{13}C au $\delta = 0$ pentru TMS.

Primele dependențe ale condiției de RMN de vecinătățile chimice au fost observate de către Knight (1949) în metale, Proctor și Yu (1950) pentru ^{14}N, Dickinson (1950) pentru ^{19}F și de Lindström și Thomas (1950) pentru protoni. Primele spectre cu semnale distincte provenind de la homonuclee care aparțin la aceeași moleculă, dar sînt diferite chimic au fost obținute de Arnold, Dharmatti și Packard în 1951.

2.2.1.3. INTERACȚIA MAGNETICĂ SCALARĂ NUCLEARĂ ȘI CUPLAJUL SPIN-SPIN INTERNUCLEAR

O a doua interacție care se manifestă în spectrele de RMN de î.r. este cuplajul spin-spin (sau scalar) internuclear. Datorită acestei interacții semnalul unor nuclee echivalente chimic poate să nu fie o linie simplă ci un grup de semnale, adică un multiplet. Această scindare are loc numai dacă în moleculă există și alte nuclee, diferite chimic de primele.

Primele scindări ale semnalelor de RMN datorită interacțiilor scalare internucleare au fost observate de Proctor și Yu (1951), care găsesc că semnalul nucleului ^{121}Sb din $NaSbF_6$ este format din 5 linii. Gutowsky și McCall (1951) stabilesc că acest semnal este format de fapt din 7 linii egal distanțate și cu intensități în rapoartele 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Tot ei stabilesc și primele reguli de scindare a semnalelor datorită cuplajelor spin-spin. Ramsey și Purcell (1952) explică primii aceste scindări printr-un mecanism de interacție nucleu-nucleu prin intermediul electronilor de legătură.

a. DEFINIREA ȘI NOTAȚIILE CUPLAJULUI SPIN-SPIN CA PARAMETRU SPECTRAL

O condiție experimentală necesară pentru observarea scindărilor datorate cuplajului spin-spin internuclear este ca omogenitatea cîmpului magnetic static să fie suficient de înaltă pe întreg volumul probei, astfel încît lărgirea de neomogenitate a liniilor spectrale, $\Delta\nu = (\gamma/2\pi)\,\Delta B_0$, să

fie mai mică decît scindările respective exprimate în unități de frecvență (Hz).

În figura 2.10 *d* se arată forma spectrului protonilor din etanol în condiții de cîmp magnetic static de înaltă omogenitate, sau, cum se spune de obicei, de înaltă rezoluție. Se observă cum cele trei semnale datorate diferențelor dintre deplasările chimice (spectrele *b* și *c*) devin multipleți, și anume : semnalul protonului OH devine un triplet cu intensitățile componentelor în rapoartele 1 : 2 : 1, semnalul protonilor CH_2 un multiplet format din 8 linii a căror intensități respectă aproximativ rapoartele 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 1, iar cel al protonilor CH_3 un triplet cu rapoartele 1 : 2 : 1.

Să notăm cu *A*, *M* și *X* protonii metil, metilen și respectiv hidroxil.

Explicarea scindării unuia din semnale, de exemplu cel al protonului hidroxil, poate fi generalizată și pentru celelalte sau alte semnale. Se poate spune că protonul hidroxil (notat cu *X*) simte în realitate un cîmp magnetic datorat nu numai cîmpului static și ecranării electronice, ci și cîmpurilor magnetice create de celelalte nuclee magnetice din molèculă, în primul rînd de cei doi protoni metilen (notați *M*). Într-o primă versiune explicativă se poate considera că, în raport cu cîmpul magnetic static, spinii celor doi protoni *M* au trei stări posibile : starea în care ambii spini sînt paraleli cu $\boldsymbol{B}_0$, deci suma numerelor cuantice magnetice ar fi $\Sigma m_M = 1$, — starea în care un spin este paralel iar celălalt antiparalel cu $\boldsymbol{B}_0$, deci $\Sigma m_M = 0$, și — starea în care ambii spini sînt antiparaleli cu $\boldsymbol{B}_0$, deci $\Sigma m_M = -1$. Conform tabelului 2.3 aceste stări se notează cu $|\alpha\alpha\rangle$ $|\alpha\beta + \beta\alpha\rangle$ și $|\beta\beta\rangle$ și au ponderile în rapoartele 1 : 2 : 1. Dacă b_M este cîmpul magnetic creat la nucleul *X* de către unul din nucleele *M* aflat în stare α, valorile posibile ale cîmpului magnetic simțit de nucleul *X* vor fi $2b_M$, 0 și $-2b_M$, fiecare corespunzînd stărilor posibile ale spinilor *M*, iar semnul — fiind asociat orientării antiparalele dintre cîmpurile $\boldsymbol{b}_M$ și $\boldsymbol{B}_0$. Aceasta înseamnă că fiecare din cele două nivele Zeeman ale nucleului *X* se va scinda în trei subnivele (fig. 2.11) și, în consecință, vor exista trei tranziții *X* cu frecvențele

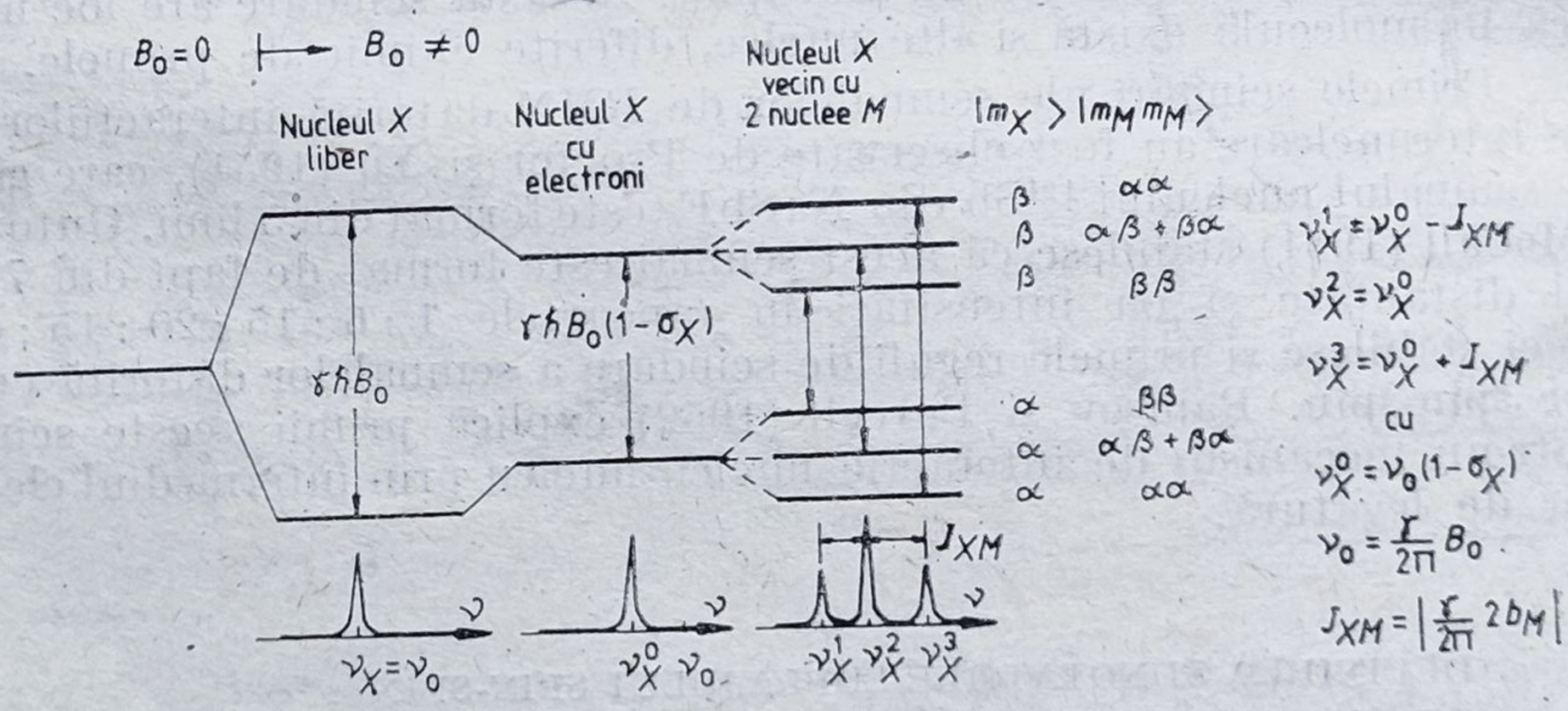


Fig. 2.11. — Scindările nivelelor Zeeman și tranzițiile posibile pentru protonul *X* din molecula de etanol, cu notațiile $CH_3^A - CH_2^M - OH^X$.

date pe figură. Cu notația $J_{XM} = |2b_M\gamma/2\pi|$, unde J_{XM} este numită *constantă de cuplaj spin-spin*, frecvențele celor trei linii spectrale ale nucleului

vor fi :

$$\nu'_X = \nu^0_X - J_{XM}\,;\ \nu^2_X = \nu^0_X \text{ și } \nu^3_X = \nu^0_X + J_{XM}. \tag{2.53}$$

Intensitățile relative ale acestor linii vor fi proporționale cu ponderile stărilor $|m_M m_M\rangle$, deci conform tabelului 2.3, vor fi în rapoartele 1 : 2 : 1.

Pe o cale similară se poate arăta că datorită nucleului X, semnalul nucleelor M se scindează într-un dublet cu linii egale și separate prin $J_{MX} = J_{XM}$ întrucît $|b_X| = |b_M|$. Semnalul M apare însă format din 8 linii întrucît fiecare din aceste două linii se scindează în cîte 4 linii datorită celor patru valori posibile ale cîmpului magnetic creat de cei trei protoni metil (vezi în tabelul 2.3 stările posibile pentru un grup de 3 nuclee echivalente de spin 1/2).

Notații și definiții. De obicei, în cazul nucleelor de spin 1/2, stările corespunzătoare orientărilor paralelă și antiparalelă dintre spin și cîmpul magnetic aplicat se notează cu $|\alpha\rangle$ și respectiv $|\beta\rangle$. Conform acestor notații, rezultă că stările posibile pentru grupe de pînă la 3 nuclee echivalente magnetic sînt cele date în tabelul 2.3.

Tabelul 2. 3

Stări de orientare posibilă și notații pentru grupe de 1, 2 și 3 nuclee echivalente magnetic de spin 1/2

Numărul de nuclee	Valorile posibile ale lui Σm	Notația stării respective	Ponderea relativă a stării
1	+1/2	α	1
	−1/2	β	1
2	+1	$\alpha\alpha$	1
	0	$\alpha\beta + \beta\alpha$	2
	−1	$\beta\beta$	1
3	+3/2	$\alpha\alpha\alpha$	1
	+1/2	$\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha$	3
	−1/2	$\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha$	3
	−3/2	$\beta\beta\beta$	1

Un grup de k nuclee se consideră *echivalente magnetic* dacă sînt echivalente chimic (au aceleași vecinătăți chimice, deci aceeași ecranare electronică σ), iar interacțiile magnetice ale fiecărui nucleu din grup cu orice nucleu care nu aparține grupului sînt egale între ele. De exemplu : (1) protonii din molecula de benzen sînt echivalenți magnetic întrucît sînt echivalenți chimic și nu există alte nuclee magnetice în moleculă (se neglijează moleculele care conțin izotopul ^{13}C), dar (2) protonii sau nucleele de fluor din 1,1 difluoretilenă, deși sînt echivalenți chimic, nu sînt echivalenți magnetic întrucît cuplajele cis nu sînt egale cu cuplajele trans.

Tipul cel mai răspîndit de echivalență magnetică în molecule complexe este datorat rotațiilor rapide în jurul legăturilor simple. De exemplu, în molecula de etanol cei trei protoni metil sînt echivalenți între ei (cum de altfel sînt echivalenți și cei doi protoni metilen) la temperaturi normale (sau mai mari) datorită faptului că rotațiile rapide în jurul legăturilor C—C și C—O mediază la valori egale interacțiile magnetice scalare inter-

nucleare. Dacă, de exemplu, temperatura este scăzută suficient, spectrele se modifică datorită neechivalenței de conformație a nucleelor, adică dispare medierea produsă de rotația rapidă în jurul legăturilor chimice.

b. PROPRIETĂȚI ALE CUPLAJELOR SPIN-SPIN INTERNUCLEARE

(1) Constantele de cuplaj spin-spin se exprimă în Hz (unități de frecvență), nu depind de intensitatea cîmpului magnetic static și în primă aproximație, nu sînt influențate de temperatură.

(2) Spectrele de RMN de î.r. nu sînt afectate de cuplajele spin-spin dintre nucleele echivalente magnetic. De exemplu, semnalul protonilor metil din etanol la temperatură normală este scindat numai datorită cuplajului cu protonii metilen, nu și datorită cuplajului dintre ei. Cuplajul al doilea poate apare la temperaturi suficient de mici, cînd cei trei protoni metil devin neechivalenți datorită blocării sau încetinirii rotației în jurul legăturilor C—C.

(3) Mărimea constantei de cuplaj dintre două nuclee crește cu numerele atomice ale izotopilor. De exemplu $J_{H,H} \simeq 10$ Hz iar $J_{F,F} \simeq 300$ Hz.

(4) Mărimea constantei de cuplaj dintre două nuclee descrește în general cu numărul de legături care separă cele două nuclee, deși există și unele excepții de la această regulă.

(5) Numărul de linii sau multiplicitatea semnalului unui grup de nuclee echivalente nu depinde de numărul nucleelor din grup ci de numărul de nuclee cu care acestea interacționează scalar. De exemplu, o grupă vecină care are n nuclee echivalente de spin I va produce scindarea în $(2nI + 1)$ linii. În cazul nucleelor de spin 1/2, cum sînt ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P, multiplicitatea este $(n + 1)$.

Intensitățile relative într-un multiplet cu $(n + 1)$ linii datorate cuplajului cu n nuclee echivalente de spin 1/2 sînt proporționale cu coeficienții binomiali, cazurile $n \leqslant 5$ fiind date în tabelul 2.4.

Cele $(n + 1)$ linii sînt dispuse simetric, atît ca poziție, cît și ca intensități relative, în raport cu poziția semnalului nescindat. Se spune că multipleții de acest fel respectă regula tringhiului lui Pascal.

(6) Cuplajul spin-spin internuclear introdus mai înainte ca parametru caracteristic spectrelor de RMN de î.r. nu-și are originea în interacția magnetică dipolară dintre nuclee întrucît aceasta este mediată la zero de mișcările inter- și intramoleculare. De altfel, dacă cuplajele spin-spin ar fi de natură dipolară valorile lor, cel puțin pentru protoni, ar trebui să fie de $10^2 \div 10^3$ ori mai mari.

c. MECANISMUL LUI RAMSEY PENTRU EXPLICAREA CUPLAJELOR SPIN-SPIN INTERNUCLEARE

Cuplajul spin-spin dintre două nuclee poate fi privit ca o interacție în care spinii nucleelor tind să se alinieze paralel sau antiparalel. În mecanismul dezvoltat de Ramsey această tendință de aliniere se realizează *prin interacțiile de contact electron-nucleu* (*interacțiile Fermi*) a căror energie este exprimată prin expresia $K\boldsymbol{IS}$, unde $\boldsymbol{I}$ și $\boldsymbol{S}$ sînt spinii nuclear și respectiv electronic.

Cuplajul spin-spin peste o legătură chimică. Este cunoscut că cei doi electroni ai unei legături covalente își corelează pozițiile astfel : la orice

moment de timp există o probabilitate ridicată de a găsi un electron în imediata vecinătate a unui nucleu (să zicem A) și celălalt electron în vecinătatea celuilalt nucleu (să zicem X, conform figurii 2.12). Conform interacției de contact, spinii nuclear și electronic vecini tind să se alinieze paralel (dacă $\gamma_N < 0$), sau antiparalel (dacă $\gamma_N > 0$), realizînd minimul energiei de contact ***KIS***. În cazul că rapoartele magnetomecanice ale nulceelor în interacție A și X sînt pozitive, spinii electronici se vor orienta antiparalel cu spinii nucleari vecini. Acum, conform principiului lui Pauli, electronii vor avea spinii $\boldsymbol{S}_A$ și $\boldsymbol{S}_X$ antiparaleli întrucît aparțin aceleiași legături. Asta înseamnă că și spinii nucleari $\boldsymbol{I}_A$ și $\boldsymbol{I}_X$ vor fi aliniați antiparalel (fig. 2.12).

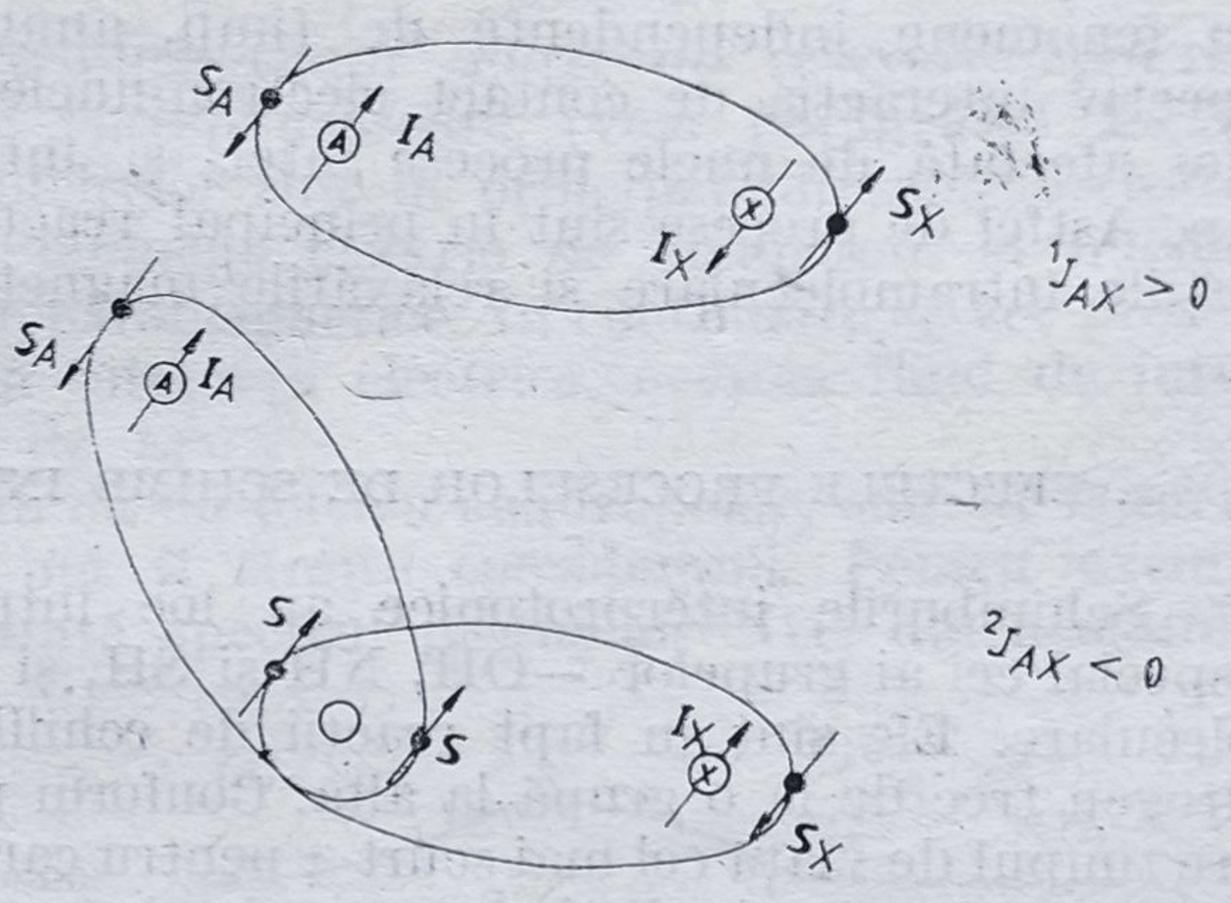


Fig. 2.12. — Alinierea spinilor electronici și nucleari pentru una și două legături datorită interacției de contact electron-nucleu, principiului lui Pauli și regulilor lui Hunt. Este dat cazul cînd γ_A și γ_X sînt pozitive.

Cuplajul spin-spin peste două legături chimice. Și în acest caz tendințele de orientare atît între spinii nucleari și electronici vecini, cît și între spinii electronilor aceleiași legături sînt guvernate de interacția de contact și principiul lui Pauli, rezultînd situația din figura 2.12. La nucleul intermediar, orientarea reciprocă a spinilor electronici $\boldsymbol{S}$ și $\boldsymbol{S}'$ va fi hotărîtă de regulile lui Hunt (vezi paragraful 2.5.1.3.) deci va fi paralelă. Aceasta face ca orientarea reciprocă a spinilor nucleari $\boldsymbol{I}_A$ și $\boldsymbol{I}_X$ să fie paralelă, deci opusă situației din cazul unei singure legături.

Cîteva concluzii :

(1) Dacă energia de interacție dintre nucleele A și X este minimă pentru orientarea antiparalelă a spinilor nucleari, se spune că semnul cuplajului spin-spin dintre aceste nuclee este *pozitiv*. Dacă această interacție este mai favorabilă energetic pentru orientarea paralelă se spune că cuplajul este *negativ*.

Rezultă că mecanismul lui Ramsey conduce la cuplaje peste o legătură — pozitive și cuplaje peste două legături — negative, dacă nucleele au rapoarte giromagnetice de același semn. Dacă rapoartele giromagnetice ale nucleelor au semne opuse, semnele cuplajelor se inversează.

(2) Notînd constantele de cuplaj spin-spin nuclear prin simbolul $^kJ_{AX}$, unde A și X sînt simbolurile nucleelor în interacție, iar k este numărul de legături dintre nucleele A și X și generalizînd cele spuse la punctul (1) rezultă că, în cazul nucleelor cu rapoarte giromagnetice de același semn, cuplajele J_{AX} sînt pozitive pentru k impar și negative pentru k par.

(3) Întrucît interacțiile de contact nu depind de orientarea relativă a moleculei (de exemplu, în raport cu cîmpul magnetic static), cuplajele spin-spin internucleare au caracter izotropic, motiv pentru care se numesc

și cuplaje scalare. Spre deosebire de acestea, cuplajele magnetice dipolare dintre nuclee sînt dependente de orientările axelor internucleare în raport cu cîmpul magnetic exterior, deci pot fi observate numai în sisteme rigide sau pe molecule orientate (de exemplu, în cazul lichidelor cristaline).

2.2.1.4. EFECTELE DEPENDENȚEI DE TIMP A UNOR PROCESE MOLECULARE ASUPRA PARAMETRILOR SPECTRELOR DE RMN DE Î.R.

Deși la baza deplasării chimice și cuplajului spin-spin internuclear stau fenomene independente de timp, anume ecranarea electronică și respectiv interacția de contact electron-nucleu, alura spectrelor poate fi serios afectată de unele procese inter- și intramoleculare dependente de timp. Astfel de procese sînt în principal reacțiile de schimb interprotonic, rotațiile intramoleculare și relaxările magnetice.

a. EFECTELE PROCESELOR DE SCHIMB INTERPROTONIC

Schimburile interprotonice au loc între protonii atomilor labili, în special cei ai grupelor —OH, NH și SH, și pot fi atît intra- cît și intermoleculare. Ele sînt în fapt reacții de echilibru în care atomii labili de hidrogen trec de la o grupă la alta. Conform principiului de incertitudine, între timpul de viață cel mai scurt τ pentru care doi atomi labili de hidrogen mai prezintă semnale distincte grupelor la care aparțin, și $\Delta\nu$ — separarea dintre aceste semnale, există relația

$$\tau \cdot \Delta\nu \simeq 1/2\pi. \tag{2.54}$$

Dacă schimbul este suficient de rapid, timpii de ședere în cele două grupe pot deveni mai scurți decît timpul limită τ și, în consecință, cele două grupe prezintă un singur semnal de RMN.

Influența asupra multiplicității spin-spin. Un exemplu în acest sens este prezentat de spectrul protonilor din etanol unde scindările datorate cuplajului $J_{MX} = J_{OH,CH_2}$ dispar cînd există urme de acizi sau baze (fig. 2.10 *e*), dar poziția semnalelor —OH și $-CH_2-$ nu se modifică. Explicarea acestui efect constă în existența unui schimb intermolecular rapid catalizat de acizi sau baze, datorită căruia într-un interval de timp mai scurt decît $\tau' = 1/2\pi J$ protonii grupelor hidroxil se schimbă între molecule diferite în care simt toate cele trei stări posibile ale spinilor protonilor metilen ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta + \beta\alpha$ și $\beta\beta$). Se mai poate spune că schimbul rapid interprotonic produce îndepărtarea cuplajului (adică decuplajul) protonilor —OH și CH_2. Efectul acestui cuplaj dispare evident și din semnalul protonilor CH_2.

Influența asupra pozițiilor semnalelor. Dacă în etanolul pur se adaugă numai cîteva procente de apă se obține spectrul din figura 2.10 *f*, adică o suprapunere a spectrelor alcoolului și apei. Crescînd conținutul de apă se observă în ordine următoarele efecte: dispariția scindărilor datorate cuplajului J_{OH,CH_2} (fig. 2.10 *e*), lărgirea și apropierea reciprocă a semnalelor OH (alcool) și H_2O, și, în final, la un conținut de peste 25 % apă, transformarea celor două semnale într-un singur semnal relativ ascuțit (fig.

2.10 *g*) și plasat la o deplasare chimică dată de relația

$$\delta_X = \delta_X^0 \cdot C_{\text{alcool}} + \delta_{H_2O} \cdot C_{\text{apă}}, \tag{2.55}$$

unde C_{alcool} și $C_{\text{apă}}$ sînt fracțiile molare de apă și alcool. Se observă că δ_X este media ponderată a deplasărilor chimice caracteristice grupei hidroxil în alcoolul pur și, respectiv, apa pură.

b. EFECTELE RELAXĂRII MAGNETICE RAPIDE

Relaxarea rapidă determină timpi scurți de relaxare spin-rețea și deci lărgirea semnalelor corespunzătoare (vezi paragraful 2.1.3.1). Cauzele relaxării rapide a nucleelor sînt în principal interacțiile electrice (caracteristice nucleelor cu moment electric de cuadrupol și nucleelor cuplate cu ele) și impuritățile paramagnetice. În continuare se vor prezenta numai efectele relaxării prin interacții electrice, acestea fiind de interes în spectroscopia de RMN de î.r..

Cînd protonii sînt vecini cu un nucleu cuadrupolar, cum ar fi nucleul $^{14}N(I = 1)$, semnalele lor pot fi lărgite considerabil. Pentru exemplificare, în figura 2.13 *a* se arată spectrul protonilor NH_2 din acetamidă.

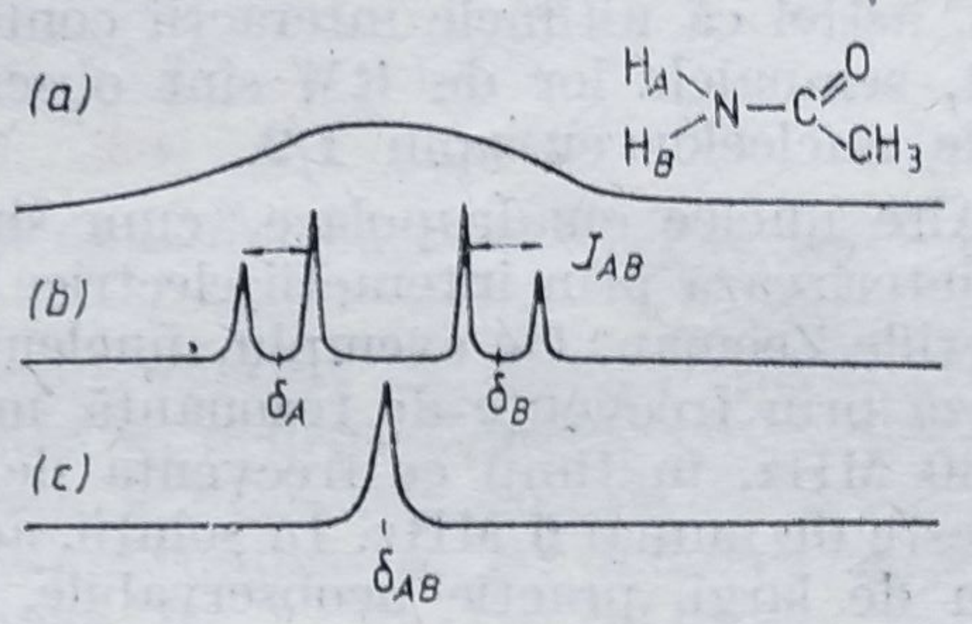


Fig. 2.13. — Spectrul protonilor NH_2 din acetamidă dizolvată în DMSO: *a* — spectrul normal la 20°C; *b* — spectrul decuplat de nucleul de azot; *c* — spectrul normal dar la 140°C.

Mecanismul de lărgire a semnalelor acestor protoni este următorul : Nucleul de azot se relaxează rapid prin interacțiile electrice cu gradientul cîmpului electric molecular fluctuant. Această relaxare se transmite și protonilor vecini prin intermediul cuplajelor spin-spin astfel că și aceștia se caracterizează prin timpi scurți de relaxare spin-rețea, deci prin semnale largi. Că este așa o demonstrează spectrul din figura 2.13 *b*, unde prin iradierea puternică pe frecvența de RM a nucleului de azot (experiențele de acest fel sînt cunoscute sub denumirea de decuplaje de spin) se realizează îndepărtarea efectelor cuplajului scalar $J_{N,H}$ deci a relaxării rapide electrice. De notat că cei doi protoni legați la azot în molecula de acetamidă sînt neechivalenți chimic datorită caracterului parțial de dublă legătură al legăturii C—N din amide.

Relaxarea cuadrupolară rapidă este cauza neobservării în multe cazuri a cuplajelor scalare dintre spinii protonilor și nucleelor de azot—14. Aceste cuplaje pot fi observate numai cînd distribuția electronilor în jurul nucelului de azot este simetrică, adică gradientul cîmpului electric molecular este nul sau foarte mic. Astfel de situații se întîmplă în ionul de amoniu, $^+NH_4$, și în amoniac uscat, unde semnalul protonilor este un triplet de linii egale și distanțate prin constante de cuplaj $J_{N,H}$ (fig. 2.14 *a* și *b*). În astfel de cazuri relaxarea electrică este relativ lentă, astfel că timpul de rela-

xare spin-rețea (T_1' în figura 2.14) este mai mare decît inversul constantei de cuplaj dintre nucleul de spin 1/2 și nucleul cuadrupolar.

Pentru cîteva nuclee, cum sînt ^{14}N, ^{2}H, ^{10}B, ^{11}B, interacțiile cu cîmpul magnetic static sînt mult mai puternice decît interacțiile electrice de cua-

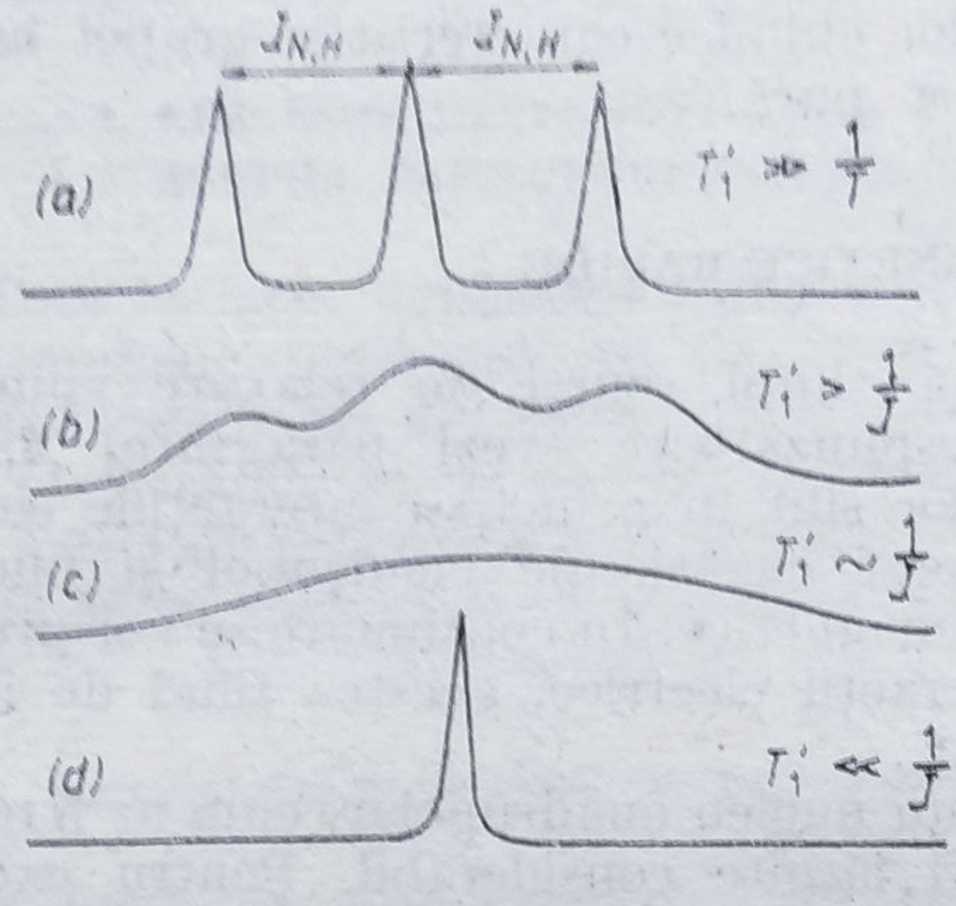


Fig. 2.14. — Spectrul unui nucleu cu spin 1/2 (aici protonul) vecin cu un nucleu cuadrupolar: *a* — cazul ionului $^{+}NH_4$; *b* — cazul amoniacului NH_3 uscat; *c* — cazul amidelor; *d* — cazul cloroformului, bromoformului, iodoformului etc. Cu T_1' s-a notat timpul de relaxare electrică a nucleului cuadrupolar.

drupol, astfel că ultimele interacții contribuie numai la relaxare. În consecință, semnalele lor de RM sînt observabile, dar mult mai largi decît cele ale nucleelor cu spin 1/2.

Alte nuclee cuadrupolare, cum sînt cele ale atomilor de halogeni, se caracterizează prin interacții electrice de cuadrupol mai puternice decît interacțiile Zeeman. De exemplu, nucleul ^{35}Cl în structuri rigide se caracterizează prin frecvențe de rezonanță nucleară de cuadrupol în domeniul 10 — 30 MHz, în timp ce frecvența de RMN într-un cîmp magnetic de 1,3 T este de numai 6 MHz. În soluții, aceste nuclee au semnalele de RMN extrem de largi, practic neobservabile, iar efectele relaxărilor nu se mai manifestă în spectrele nucleelor de spin 1/2 vecine. Din acest motiv semnalul protonului cloroformului este o linie ascuțită (fig. 2.14 *d*). Se spune în aceste cazuri că relaxarea electrică a nucleelor cuadrupolare este atît de rapidă încît decuplează nucleele cuadrupolare de nucleele de spin 1/2.

c. EFECTELE ROTAȚIEI INTRAMOLECULARE

Îndepărtarea multiplicității de spin poate avea loc și cînd rotațiile în jurul legăturilor chimice fac ca unele nuclee să devină echivalente magnetic, cum ar fi de exemplu protonii NH_2 din acetamidă. La temperaturi ridicate, cînd se depășește bariera rotației în jurul legăturii C—N, acești protoni devin echivalenți, iar spectrul lor devine o linie simplă (fig. 2.13 *c*).

2.2.1.5. EFECTE DE DUBLĂ REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

S-a văzut în paragraful 2.2.1.4. că scindările datorate interacțiilor scalare din spectrele de RMN de î.r. pot fi anulate dacă unul din nuclee își schimbă poziția suficient de rapid în raport cu mărimea cuplajului (exprimat în Hz). Așa a fost cazul scindării datorate cuplajului J_{OH,CH_2} din semnalul protonilor CH_2 din molecula de etanol, care dispare cînd protonul

OH se schimbă rapid fie între moleculele de etanol (fig. 2.10 *e*), fie între molecula de etanol și apă (fig. 2.10 *g*). Un efect similar se poate obține și în cazul etanolului pur dacă, simultan cu observarea semnalului protonilor CH_2, se aplică un al doilea cîmp puternic de r.f. a cărui frecvență este egală cu frecvența de RM a protonului OH (fig. 2.10 *h*), iar amplitudinea B_2 îndeplinește condiția $\gamma B_2/2\pi \gg J_{OH,CH_2}$.

Acest efect, care este un *efect de dublă RMN* întrucît se realizează simultan două absorbții de RMN, este cunoscut sub denumirea de decuplaj de spin și, după cum se vede, este o metodă experimentală de îndepărtare din spectre a efectelor unor cuplaje nucleare. Procedeul se mai numește și „agitarea" nucleelor întrucît cîmpul puternic de r.f. stimulează tranziții dese nucleului iradiat, reducîndu-i timpul de viață pe stările normale de spin.

Primele experiențe de dublă RMN au fost efectuate de Bloch și Royden în 1954, ultimul observînd efectele pe care iradierea pe rezonanțele nucleului ^{13}C le are asupra spectrului protonilor din molecula $^{13}CH_3I$. Prima tratare teoretică a efectelor de dublă RMN a fost dată de Bloom și Shoolery în 1955. Tehnicile de dublă RMN s-au dezvoltat însă după 1961, cînd s-a pus la punct tehnica modulației de audiofrecvență a frecvenței cîmpului oscilant.

a. DEFINIȚII ȘI NOTAȚII

Expresia frecvenței de RM a unui nucleu i în cîmpul magnetic B_0 este $\nu_i = (\gamma_i/2\pi)\, B_0(1 - \sigma_i)$.

Cum pentru frecvența cîmpului oscilant B_1, utilizat pentru observarea spectrului, se utilizează notația ν_1, pentru al doilea cîmp oscilant B_2, utilizat pentru iradierea unui semnal, se utilizează notația ν_2. Primul cîmp se numește *cîmp de observare* și are amplitudinea B_1, iar al doilea se numește *cîmp de iradiere* și are amplitudinea B_2.

O experiență de *dublă RMN* în care se observă nucleul i și se iradiază nucleul j se notează prin $i - \{j\}$ și poate fi de tip homonuclear sau heteronuclear după cum nucleele i și j sînt sau nu sînt de aceeași specie.

Efectele observate în spectrul nucleului i depind de amplitudinea B_2 a cîmpului de iradiere și de diferența dintre frecvența acestuia și frecvențele liniilor spectrului nucleului iradiat j.

Pentru prezentarea principalelor efecte de dublă RMN se va utiliza sistemul cel mai simplu de spini nucleari, anume sistemul de două nuclee A și X ambele de spin 1/2 și cuplate scalar între ele cu constanta J. Spectrul lor normal va consta din doi dubleți plasați la frecvențele ν_A și respectiv ν_X și scindați cu constanta J (fig. 2.15 *a*).

b. TRANSFERUL DE POPULAȚII

Într-o experiență de transfer de populații frecvența cîmpului de iradiere se alege egală cu frecvența uneia din liniile multipletului nucleului iradiat, de exemplu $\nu_2 = \nu_X^1$ în figura 2.15 *b*, iar intensitatea cîmpului de iradiere se ia astfel încît să aibă loc saturarea tranziției (tranzițiilor) corespunzătoare acestei linii, adică conform relației $\gamma_X B_2 \simeq \sqrt{T_1(X) \cdot T_2(X)}$. Efectul acestei iradieri constă din modificarea intensităților liniilor A;

A_1 scăzînd și A_2 crescînd în intensitate. Interpretarea acestor efecte este simplă: saturarea tranziției X_1 din diagrama de nivele și tranziții din figura 2.15 *f* înseamnă egalarea populațiilor nivelelor 1 și 2, deci descreșterea diferenței de populații $N_1 - N_3$, adică descreșterea intensității liniei A_1, și creșterea diferenței $N_2 - N_4$, deci a intensității liniei A_2.

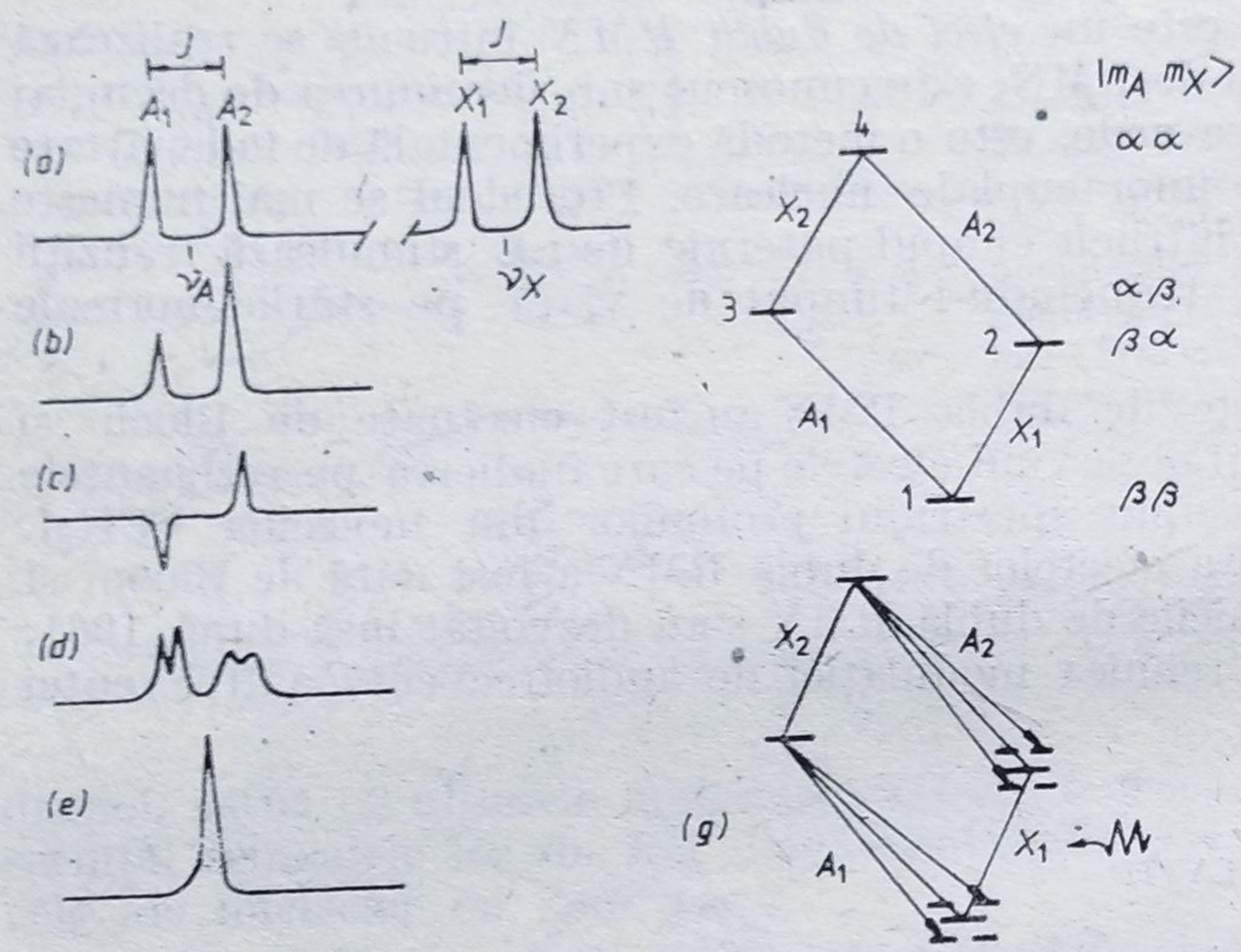


Fig. 2.15. — Efecte de dublă RMN în sistemul AX de spini 1/2: *a* — spectrul normal; *b*, *c*, *d* — efectele de transfer de populații, INDOR și respectiv tickling pentru o iradiere de tipul $A - \{X_1\}$; *e* — deculplajul de spini $A - \{X\}$; *f* — diagrama de nivele și tranziții normale și *g* — diagrama de nivele și tranziții în efectele de tickling $A - \{X_1\}$.

c. EFECTELE DE INDOR INTERNUCLEARE

În experiențele de INDOR se menține fixă frecvența de observare, deci ν_1, și se baleiază frecvența ν_2 a cîmpului de iradiere. Dacă ν_2 este baleiată peste liniile nucleului A și ν_1 se menține fixată pe frecvența liniei X_1 se obțin două semnale, unul negativ, care corespunde liniei A_1, și celălalt pozitiv, care corespunde liniei A_2 (fig. 2.15 *c*). Aceste semnale se interpretează prin modificările de populații, adică exact ca și în cazul transferului de populații.

d. EFECTELE DE TICKLING

Pentru obținerea efectelor de tickling de tipul $A - \{X\}$ se ia frecvența ν_2 corespunzătoare unei linii să zicem X_1, iar amplitudinea B_2 conform condiției $\sqrt{T_1(X) \cdot T_2(X)} < \gamma_X B_2 < 2\pi J$, adică pentru o perturbare mai puternică decît saturarea. Efectele în dubletul A sînt că linia A_1 devine un dublet ascuțit iar linia A_2 un dublet larg (fig. 2.15 *d*). Explicarea calitativă a acestor efecte se dă în figura 2.15 *g* unde se observă că perturbarea mai puternică a tranziției X_1 face ca nivelele 1 și 2 să se dedubleze, ceea ce înseamnă și dedublarea liniilor A_1 și A_2.

Efectele de transfer de populații, INDOR și tickling sînt utilizate pentru stabilirea corectă a diagramelor de nivele și tranziții, conducînd la găsirea semnelor relative ale constantelor de cuplaj spin-spin. De asemenea, ele pot fi foarte utile în găsirea liniilor spectrale mascate de alte linii. De exemplu efectele din experiențele $A - \{X\}$ vor fi aceleași și dacă dubletul X este complet acoperit de alte semnale.

e. DECUPLAJUL DE SPIN

În decuplajul de spin dubletul A_1A_2 devine o linie simplă poziționată la frecvența ν_A (fig. 2.15 *e*). Pentru aceasta sînt necesare condițiile $\nu_2 = \nu_X$ și $\gamma_X B_2 > 2\pi J$. Deși decuplajul de spin este similar colapsării multiplicității prin efecte de schimb chimic sau relaxării rapide, el se deosebește esențial de acestea întrucît aici mișcarea spinilor iradiați este coerentă.

Interesul principal în efectele de decuplaj de spin constă în faptul că acestea ușurează analiza spectrelor complicate prin reducerea controlată a multiplicității semnalelor (vezi fig. 2.10 *h*). O explicație a decuplajului de spin presupune să se considere cîmpul magnetic simțit efectiv de spinul X într-un sistem de coordonate rotitor în jurul lui $\boldsymbol{B}_0$ cu frecvența unghiulară $\omega_2 = 2\pi\ \nu_2$. Acest cîmp are expresia $\boldsymbol{B}_{ef} = (\boldsymbol{B}_0 - \boldsymbol{\omega}_2/\gamma_X) + \boldsymbol{B}_2$ care devine $\boldsymbol{B}_{ef} = \boldsymbol{B}_2$ cînd $\nu_2 = \nu_X$, deci spinul X este orientat după cîmpul $\boldsymbol{B}_2$, adică perpendicular pe $\boldsymbol{B}_0$. Dacă ν_2 este suficient de depărtată de frecvența ν_A, spinul observat va simți efectiv numai cîmpul $\boldsymbol{B}_0$, deci va fi cuantificat după direcția acestuia, deci perpendicular pe $\boldsymbol{B}_2$. În aceste condiții energia interacției spin-spin dintre nucleele A și X se anulează întrucît este proporțională cu produsul scalar $\boldsymbol{I}_A \cdot \boldsymbol{I}_X$.

f. EFECTUL OVERHAUSER NUCLEAR

La originea efectului Overhauser nuclear stă polarizarea internucleară bazată pe mecanismul de relaxare, fie prin interacții dipolare, fie prin interacții scalare. Dacă nucleele A și X nu sînt cuplate scalar, dar între ele există o cale de transmitere reciprocă a relaxării spin-rețea atunci la saturarea tranzițiilor X rezultă o creștere a intensității semnalului A conform relației

$$\frac{I'_A}{I_A} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A}. \qquad (2.56)$$

Se observă că în cazul homonucleelor, adică $\gamma_X = \gamma_A$, creșterea este de maximum 50%. Astfel de efecte sînt foarte utile în stabilirea pozițiilor relative dintre nuclee întrucît efectul Overhauser real este invers proporțional cu puterea a șasea a distanței internucleare. De asemenea, efectul Overhauser nuclear aplicat la nuclee care aparțin la molecule diferite poate constitui o metodă eficace de studiere a interacțiilor intermoleculare.

Cazul heteronucleelor este însă mai interesant întrucît aici se pot obține creșteri Overhauser importante dacă $\gamma_X > \gamma_A$. De exemplu, într-o experiență de tipul $^{13}C - \{^1H\}$ mărimea efectului este aproximativ egală cu 3. Această tehnică chiar se utilizează curent în obținerea spectrelor nucleului ^{13}C, iar creșterea este mai mare întrucît pe lîngă efectul Overhauser datorat relaxării apare și efectul Overhauser datorat cuplajelor scalare.

Ar mai fi de notat că factorul de creștere prin efect Overhauser este negativ dacă γ_A și γ_X au semne opuse.

2.2.1.6. ASPECTE EXPERIMENTALE ÎN SPECTROSCOPIA DE RMN DE Î.R.

Prepararea probelor. Probele în spectroscopia de RMN de î. r. sînt de regulă sub formă de soluții care conțin, pe lîngă solvent și substanța de

analizat, şi o foarte mică cantitate dintr-un compus numit de referinţă faţă de semnalul căruia se măsoară poziţiile semnalelor spectrului.

Solvenţii utilizaţi. Pentru evitarea influenţei interacţiilor moleculare asupra parametrilor spectrali (δ şi J), ar fi de preferat ca solvenţii să fie inerţi chimic şi electric, deci cu momente de dipol electric nule. Astfel de solvenţi sînt tetraclorura de carbon şi ciclohexanul.

De regulă, chiar şi substanţele lichide se diluează în scopul diminuării interacţiilor moleculare.

Soluţiile trebuie să nu prezinte suspensii întrucît la rotirea probelor acestea lărgesc liniile spectrale printr-un efect de mediere anizotropă a neomogenităţii cîmpului magnetic.

Vîscozitatea soluţiilor trebuie să fie minimă. Pentru aceasta se utilizează soluţii diluate sau creşterea temperaturii. Ridicarea temperaturii este o metodă eficace de îngustare a liniilor spectrale în special în cazul polimerilor, care dau soluţii vîscoase chiar la concentraţii de cîteva procente.

Solventul cel mai utilizat în obţinerea spectrelor nucleelor ^{1}H şi ^{13}C este cloroformul deuterat, întrucît are o putere de solvire mult mai mare decît solvenţii nepolari iar momentul de dipol electric este relativ mic. În cazul moleculelor foarte polare sau cu legături ionice se utilizează de la caz la caz acetona, dimetilsulfoxidul, dimetilformamida, acidul trifluoracetic şi apa, care de asemenea trebuie să fie total deuterate cînd se studiază nucleul ^{1}H.

Pentru studiul interacţiilor moleculare se mai utilizează solvenţi aromatici, precum benzenul şi piridina, deşi puterea lor de solvire este mai redusă decît a cloroformului.

O condiţie necesară obţinerii de spectre cu linii cît mai înguste (determinate la limită numai de neomogenitatea cîmpului magnetic şi de lărgimile naturale ale nivelelor Zeeman) este îndepărtarea impurităţilor cum ar fi oxigenul, a cărui moleculă este paramagnetică, şi urmele de baze, acizi şi apă, care accelerează procesele de schimb.

Compuşi de referinţă. Măsurătorile absolute privind frecvenţele sau deplasările chimice ale semnalelor sînt foarte dificile experimental şi greoaie în interpretarea spectrelor. Din acest motiv deplasările chimice sau frecvenţele liniilor spectrale se măsoară faţă de poziţia semnalului unui compus considerat referinţă. Dacă în primii ani ai dezvoltării spectroscopiei de RMN de î. r. acest compus se încapsula într-un tub capilar, care se introducea în soluţia de măsurat (metoda referinţei externe), ulterior se utilizează solvirea acestuia în soluţia de măsură (metoda referinţei interne). Metoda referinţei interne are avantajul esenţial faţă de referinţa externă că valorile relative ale deplasărilor chimice nu trebuie corectate de efectele susceptibilităţii soluţiei măsurate. În plus, semnalul de referinţă, care este de regulă ascuţit şi intens, poate fi utilizat atît pentru corectarea omogenităţii cîmpului magnetic, cît şi pentru controlul cîmp-frecvenţă a intensităţii acestuia. Dezavantajul principal al referinţei interne este că compusul de referinţă trebuie să fie miscibil cu solventul utilizat, să nu iasă din soluţie la temperatura de lucru (care uneori poate depăşi 200°C) şi, cel mai important, să fie inert chimic şi izotropic din punct de vedere magnetic şi electric.

Compusul de referinţă utilizat în prezent pentru fixarea originii scărilor de deplasare chimică pentru nucleele ^{1}H, ^{13}C şi ^{29}Si(primele două fiind de fapt nucleele de bază în aplicaţiile spectroscopiei de RMN de î. r.) este tetrametilsilanul sau TMS, adică $Si(CH_3)_4$. În prezent există tendinţa ca şi spectrele altor nuclee, cum ar fi ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{31}P, să fie raportate tot la semnalul protonilor din TMS.

Deplasarea chimică δ a unui semnal în raport cu semnalul TMS se exprimă în ppm conform relaţiilor (2.52). De menţionat că la începuturile spectroscopiei de RMN s-a utilizat şi deplasarea chimică exprimată în scara τ, relaţia de legătură dintre scările δ şi τ fiind $\tau = 10{,}00 - \delta$.

Un alt compus de referinţă, de asemenea, inert şi izotropic, este ciclohexanul, care are semnalul protonilor la $\delta = 1{,}47$ ppm. Pentru raportarea spectrelor protonilor soluţiilor apoase se utilizează semnalul metil al ionului 2,2—dimetil—3 silanpentan—5—sulfonic, cunoscut ca DSS ($\delta = 0{,}02$ ppm), acrilonitrilul ($\delta = 2{,}02$ ppm), dioxanul ($\delta = 3{,}70$ ppm) şi acetona ($\delta = 2{,}1$ ppm). La temperaturi de peste 100°C se utilizează hexametildisiloxanul, notat ca HMDS ($\delta = 0{,}05$ ppm).

Pentru alte nuclee decît ^1H şi ^{13}C compuşii de referinţă vor fi daţi de la caz la caz în secţiunea 2.2.3.

Interpretarea şi raportarea spectrelor. Interpretarea spectrelor de RMN de î.r. în sensul determinării sau confirmării structurii unei molecule comportă două etape : o primă etapă numită analiza spectrelor, în care se determină valorile parametrilor spectrali (δ şi J), şi a doua etapă în care parametrii spectrali sînt utilizaţi pentru stabilirea grupelor funcţionale şi a modului de clădire a lor în moleculă. Această a doua etapă, numită şi atribuirea semnalelor, se bazează pe corelaţiile mai mult sau mai puţin empirice dintre parametrii spectrali şi elementele de structură moleculară (secţiunile 2.2.3 şi 2.2.4), precum şi pe înlănţuirea cuplajelor spin-spin care permite să se precizeze dacă două sau mai multe grupe funcţionale sînt sau nu legate între ele.

Elemente de analiza spectrelor vor fi prezentate în secţiunea 2.2.2, unde se va vedea că spectrele de RMN de î.r. pot fi de ordinul întîi sau doi după cum parametrii spectrali pot fi determinaţi direct sau, respectiv, numai prin calcule specifice.

În figura 2.16 se prezintă alura şi interpretarea spectrului protonilor din acetatul de etil, care este un spectru de ordinul întîi. Se observă proporţionalitatea cu numărul de protoni a ariilor semnalelor precum şi reflectarea în spectru a vecinătăţii grupelor funcţionale şi anume : faptul că semnalele de la 4,1 şi 1,2 ppm sînt scindate cu aceeaşi constantă de cuplaj indică vecinătatea grupelor funcţionale de la care provin aceste semnale. Mai mult, formele de multiplet ale acestor semnale permit să se deducă numărul de protoni din aceste grupe.

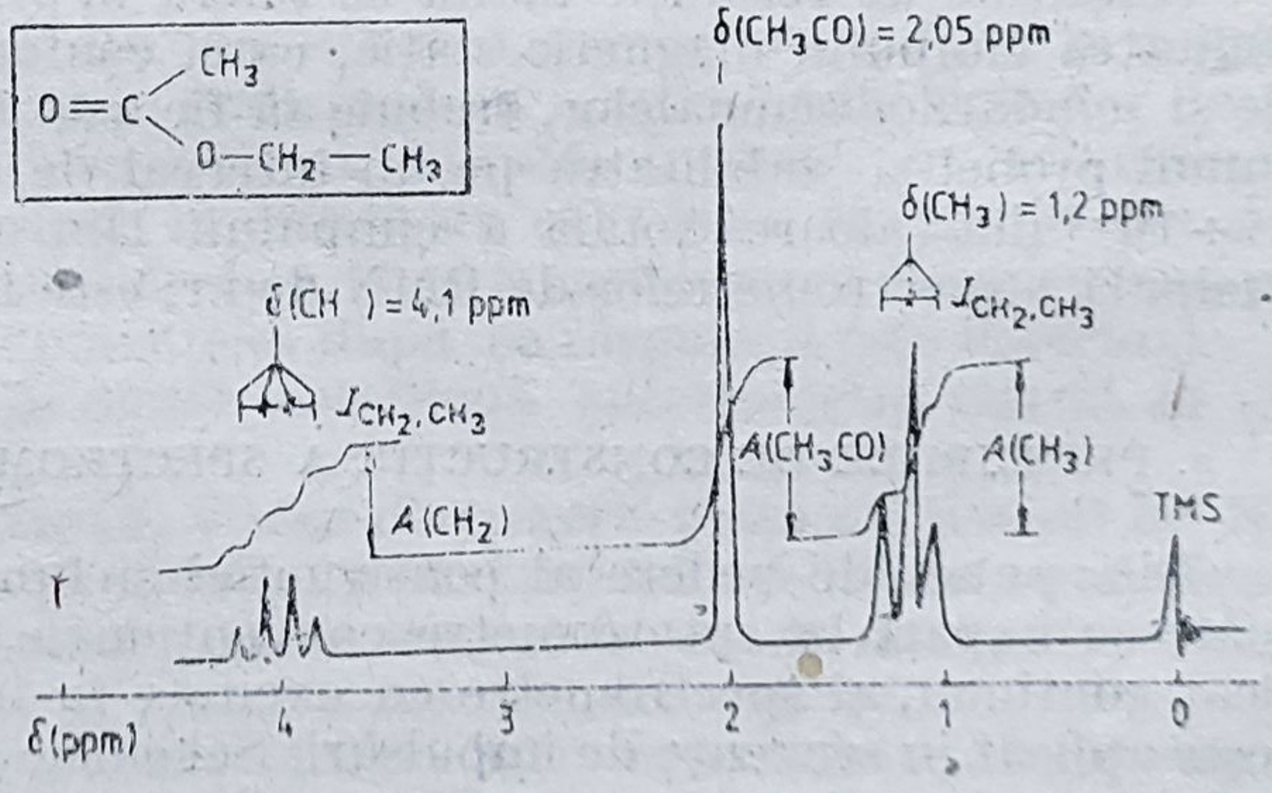


Fig. 2.16. — Spectrul de RMN al protonilor din acetatul de etil în CCl_4, la 20°C, referinţă TMS.

Raportarea unui spectru se poate face fie sub formă de desen, ca în figura 2.16, fie prin descriere. O descriere de spectru, de exemplu cel dis-

cutat aici, se face astfel : spectrul în CCl_4 la 20^0 cu referinţă TMS şi 60 MHz frecvenţa spectrometrului : 1,2 ppm, triplet cu scindarea de 7,3 Hz provenind de la 3 protoni ; 2,05 ppm, singlet, provenind de la 3 protoni ; şi 4,1 ppm, cuartet cu scindarea de 7,3 Hz provenind de la 2 protoni.

2.2.1.7. PRINCIPIILE INSTRUMENTAŢIEI ÎN SPECTROSCOPIA DE RMN DE Î.R.

Primele spectrometre comerciale de RMN de î.r. au apărut în anii 1954—1955. Performanţele spectrometrelor din anii 1955—1970 corespundeau în general cerinţelor analizei structurale pe molecule relativ mici, permiţînd observarea nucleelor cu abundenţă naturală ridicată (^1H, ^{19}F, ^{31}P). În anii 1970—1980 performanţele au fost crescute, în special în ceea ce priveşte sensibilitatea, în scopul analizei structurale la polimeri. În acest sens s-a pus la punct tehnica excitării în impulsuri care a permis observarea în bune condiţii a nucleelor ^{13}C în abundenţa lor naturală. Începînd cu anii 70 a sporit considerabil interesul pentru studiul compuşilor naturali. Complexitatea spectrelor acestor compuşi a impus găsirea de soluţii pentru simplificarea spectrelor. O astfel de soluţie a fost creşterea intensităţii cîmpului magnetic static, ajungîndu-se în prezent, cu ajutorul bobinelor supraconductoare, la valori de aproape 10 T (faţă de 1—2 T, cît au spectrele convenţionale).

După cum s-a spus şi în capitolul 2.1, un spectrometru de RMN trebuie să cuprindă următoarele componente de bază :

— un magnet, care crează cîmpul magnetic static B_0 cu intensitatea în limitele 1—10 T, funcţie de performanţele dorite ;

— un generator care, alimentînd bobina din jurul probei, creează cîmpul oscilant B_1 cu frecvenţa în limitele 1—500 MHz, funcţie de intensitatea cîmpului B_0 şi de nucleul observat ;

— un analizor al modificărilor cîmpului B_1 produse de absorbţiile de RMN ale probei, şi

— sistemul de redare grafică a spectrelor.

Condiţiile de rezoluţie înaltă se referă în principal la omogenitatea şi stabilitatea cîmpului magnetic static, care, conform lărgimii liniilor spectrale şi scindărilor semnalelor, trebuie să fie astfel încît neomogenitatea în volumul probei şi stabilitatea pe un interval de o oră să nu depăşească $10^{-8} \div 10^{-9}$ din valoarea totală a cîmpului. Din acest motiv componenta principală a spectrometrelor de RMN de î.r. este magnetul.

a. PRINCIPIILE DE CONSTRUCŢIE A SPECTROMETRELOR DE RMN DE Î.R.

Din punct de vedere al construcţiei şi funcţionării, spectrometrele actuale se împart în spectrometre convenţionale, în care cîmpul B_1 este aplicat continuu, şi spectrometre cu excitare în impulsuri, în care cîmpul B_1 este aplicat în secvenţe de impulsuri. Schemele generale ale acestor două tipuri de spectrometre sînt prezentate în figura 2.17 *a*. Se poate observa din figura 2.17 *b* că funcţiile principale ale lor, anume excitarea (tranziţiilor) sistemului de spini nucleari şi prelucrarea răspunsului acestuia în vederea obţinerii spectrului, sînt comune ambelor tipuri de spectrometre.

În spectrometrele convenţionale atît excitarea tranziţiilor, cît şi prelucrarea răspunsului sistemului de spini se fac continuu. În spectrometrele

cu excitare în impulsuri, cîmpul de r.f. B_1 se aplică probei în mod discontinuu în timp.

În ceea ce privește blocul de prelucrare a răspunsului, între cele două tipuri de aparate există atît asemănări, cît și deosebiri. În spectrometrele

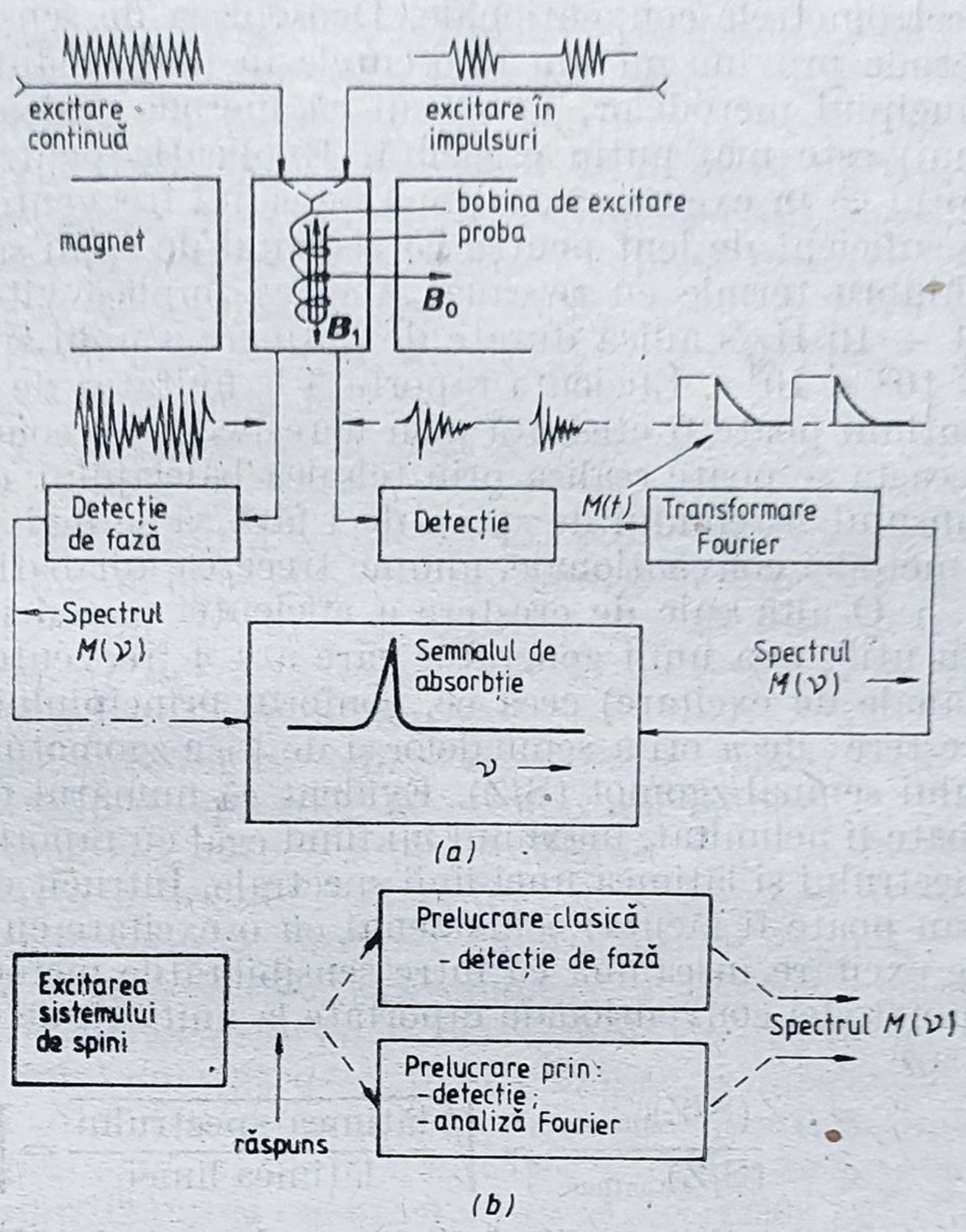


Fig. 2.17. — Reprezentarea schematică a construcției și funcțiiunilor spectrometrelor de RMN de î.r.: *a* — schemele pentru un aparat convențional (partea stîngă a desenului) și pentru un aparat cu excitare în impulsuri de r.f. (partea dreaptă a desenului); *b* — funcțiunile principale ale spectrometrelor de cele două tipuri.

clasice prelucrarea constă din identificarea secvențială a fazei și amplitudinii fiecărei componente și se realizează cu ajutorul unui detector de fază (completat bineînțeles cu blocuri de amplificare). În spectrometrele de impuls blocul de prelucrare cuprinde în esență un calculator electronic care realizează programarea impulsurilor de r. f. și transformarea Fonnier a răspunsului sistemului de spini (binențeles după ce răspunsul este detectat).

Deosebirea esențială dintre cele două spectrometre constă în urmtoarele :

— în excitarea continuă, viteza de trecere peste un semnal de RMN este lentă, astfel încît sistemul de spini să rămînă în echilibru termodinamic cu rețeaua (se spune că trecerea peste semnal se face în mod adiabatic), iar excitările diverselor tranziții se fac secvențial, în timp ce

— la excitarea în impulsuri condiția de trecere adiabatică nu se respectă și nici nu este necesară, iar excitările diverselor tranziții se fac simultan (de fapt în limitele duratei impulsului de r. f.).

b. COMPARAȚIE ÎNTRE METODELE EXCITĂRII CONTINUI ȘI EXCITĂRII ÎN IMPULSURI

Excitarea continuă poate fi considerată un caz particular de excitare în impulsuri și anume cazul cînd intervalul dintre impulsuri este nul sau

cazul cînd lăţimea pulsului este foarte mare. În ambele cazuri se demonstrează că spectrul de frecvenţe al impulsului conţine o singură frecvenţă, anume ν_0.

Sensibilitatea metodelor. Realizarea şi perfecţionarea spectrometrelor cu excitare în impulsuri s-a datorat sensibilităţii lor ridicate în raport cu spectrometrele convenţionale. Deosebirea de sensibilitate dintre cele două metode provine nu din diferenţele în performanţele instrumentale, ci din principiul metodelor, în sensul că metoda baleiajului lent (excitării continui) este mai puţin eficientă. Explicaţia pentru aceasta este legată de faptul că în excitarea continuă baleiajul frecvenţei sau cîmpului trebuie să fie suficient de lent pentru ca sistemul de spini să fie menţinut în stare de echilibru termic cu reţeaua. Acestea implică viteze de baleiaj de ordinul 0,1 ÷ 10 Hz/s adică durate de obţinere a unui spectru (să zicem protonic) de $10^2 \div 10^3$ s. Eficienţa raportată la unitatea de timp a metodei excitării continui poate fi crescută prin nerespectarea condiţiei de echilibru termic. Aceasta se poate realiza prin tehnica baleiajului rapid şi autocorelarea răspunsului sistemului de spini, deci fără să se mai respecte condiţia de bază a metodei convenţionale, anume trecerea adiabatică peste liniile spectrale.

O altă cale de creştere a eficienţei metodei convenţionale ar consta din utilizarea unui generator care are n frecvenţe de excitare a spectrului (canale de excitare) ceea ce, conform principiului lui Fellgett înseamnă o creştere de n ori a semnalelor şi de $\sqrt{n}$ a zgomotului, deci de $\sqrt{n}$ ori a raportului semnal/zgomot (S/Z). Evident că numărul de canale de excitarea nu poate fi nelimitat, maximul lui fiind egal cu raportul dintre lăţimea totală a spectrului şi lăţimea unei linii spectrale. Întrucît excitarea în impulsuri este (sau poate fi făcută) echivalentă cu o excitare cu număr maxim de canale de excitare, înseamnă că între sensibilităţile metodei excitării în impulsuri şi metodei convenţionale raportate la unitatea de timp există relaţia următoare

$$\frac{(S/Z)_{impuls}}{(S/Z)_{continuu}} \sim \sqrt{\frac{\text{lăţimea spectrului}}{\text{lăţimea liniei}}} = \sqrt{\frac{\Delta\nu_{spectru}}{\Delta\nu_{linie}}}. \qquad (2.57)$$

Aplicînd această relaţie în cazul nucleelor ^1H şi ^{13}C într-un cîmp magnetic de 1,4 T, rezultă valorile parametrilor următori :

	RMN—^{1}H	RMN—^{13}C
$\Delta\nu_{spectru}$	500 Hz	3 000 Hz
$\Delta\nu_{linie}$	1 ÷ 3 Hz	0,5 ÷ 1 Hz
$\frac{(S/Z)_{impuls}}{(S/Z)_{continuu}}$	10 ÷ 20	60 ÷ 80

Se observă că metoda excitării în impulsuri este în special avantajoasă în cazul nucleului ^{13}C, pentru care de altfel s-a şi dezvoltat.

2.2.2. ANALIZA SPECTRELOR DE RMN DE ÎNALTĂ REZOLUŢIE

Analiza spectrelor de RMN de î.r. cuprinde procedeele de extragere a valorilor parametrilor spectrali, adică a deplasărilor chimice şi cuplajelor dintre spinii nucleari. Aceste procedee depind de tipul de spectru analizat.

În funcţie de rapoartele $|\nu_i - \nu_j|/|J_{ij}|$, sistemele de spini nucleari se clasifică în :

— sisteme slab cuplate, dacă $|\nu_i - \nu_j|/|J_{ij}| \gg 1$ şi

— sisteme strîns cuplate, dacă $|\nu_i - \nu_j|/|J_{ij}| < 5 \div 10$.

Sistemele de spini slab cuplaţi se caracterizează prin spectre numite de dinul întîi, iar sistemele de spini strîns cuplaţi prin spectre de ordinul doi. Diferenţa majoră dintre aceste spectre constă în procedeul de analiză utilizat care, în cazul sistemelor slab cuplate se bazează pe teoria de ordinul întîi a spectrelor, iar în cazul spectrelor sistemelor strîns cuplate pe teoria exactă. Clasificarea în sisteme slab şi strîns cuplate este relativă la gradul de precizie dorit în determinarea parametrilor spectrali întrucît, de exemplu, analiza de ordinul întîi aplicată sistemelor aflate la limita dintre cele două clase conduce la erori minore.

Alte deosebiri între spectrele de ordinul întîi şi spectrele de ordinul doi ar fi următoarele :

(1) În spectrele de ordinul întîi fiecare nucleu sau grup de nuclee echivalente dă naştere la semnale bine separate de semnalele celorlalte nuclee, iar semnalele sînt formate din linii dispuse simetric faţă de centrul lor, atît ca poziţii cît şi ca intensităţi. Spectrele de ordinul doi nu prezintă de regulă simetrie în dispunerea şi intensităţile liniilor.

(2) Spectrele de ordinul întîi nu depind de semnele relative ale constantelor de cuplaj, în timp ce spectrele de ordinul doi depind.

(3) Echivalenţa nucleelor este o altă proprietate care se manifestă diferit, şi anume : spectrele de ordinul întîi nu depind de cuplajul scalar dintre nucleele echivalente, în timp ce spectrele de ordinul doi depind.

(4) Din punct de vedere al descrierii cuantice a stărilor energetice, spectrele de ordinul întîi sînt descrise chiar de funcţiile produs de bază, în timp ce spectrele de ordinul doi sînt descrise de combinaţii liniare ale acestora. Aceasta înseamnă în fapt că în primul caz o linie spectrală provine numai de la tranziţia unui spin, în timp ce în cazul al doilea ea provine de la doi sau mai mulţi spini. Tratarea cuantică arată că teoria de ordinul doi prezice un număr mai mare de linii spectrale decît teoria de ordinul întîi.

(5) Spectrele de ordinul doi se întîlnesc de regulă numai în cazul nucleelor ^{1}H şi ^{19}F, toate celelalte nuclee prezentînd spectre de ordinul întîi.

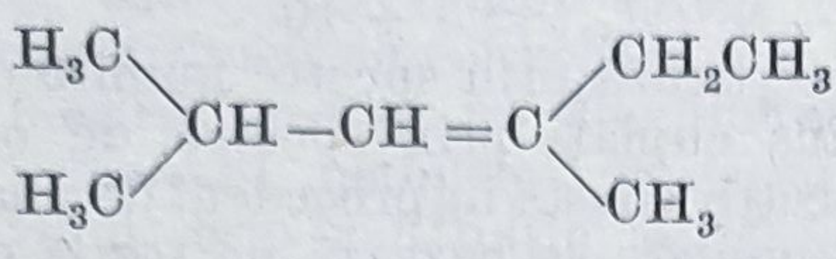
Sisteme de spini şi notaţii

În analiza spectrală este important ca moleculele sau fragmentele lor să fie clasificate ca sisteme de spini nucleari.

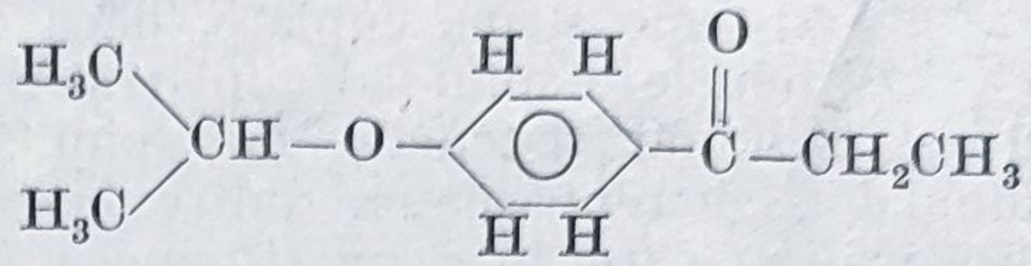
Sistemul de spini nucleari se defineşte ca fiind grupul de nuclee care interacţionează scalar între ele, dar nu interacţionează cu nici un alt nucleu din afara grupului.

Pentru simplificarea analizei spectrale este indicat ca o moleculă să fie divizată în sisteme cît mai simple de spini nucleari, chiar dacă numărul acestora este mare. Numărul de sisteme nucleare dintr-o moleculă este în bună parte hotărît de numărul punctelor în care cuplajele spin-spin sînt întrerupte. Pentru nucleele de hidrogen astfel de puncte sînt grupele eterice, şi aminice, atomii terţiari de carbon, etc. De exemplu, molecula (*A*) este constituită din punct de vedere al spectrului protonilor dintr-un sin-

gur sistem de spini nucleari, dar spectrul protonilor din molecula (B) este suma spectrelor a trei sisteme, și anume : $(CH_3)_2CH-$, $-C_6H_4-$ și $-CH_2CH_3$



(*A*)



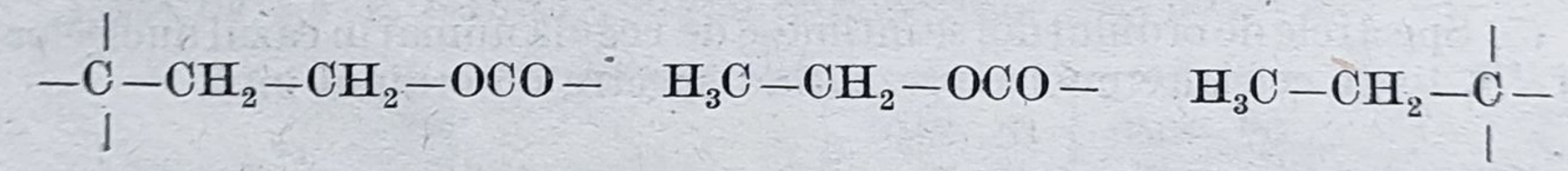
(*B*)

Într-un sistem pot exista subsisteme, fie de spini slab cuplați fie de spini strîns cuplați. De exemplu, în molecula (*A*), protonii fragmentului $CH=C-CH_3$ formează un subsistem de spini slab cuplați, în timp ce protonii fragmentului $=C-CH_2CH_3$ formează un substistem de spini relativ strîns cuplați.

Notații. Un sistem notat prin $ABC \ldots MNP \ldots XYZ \ldots$ conține trei subsisteme de spini strîns cuplați și anume $ABC \ldots$, $MNP \ldots$, și $XYZ \ldots$, iar cuplajele scalare dintre spini care aparțin la subsisteme diferite sînt slabe. Regula acceptată în prezent pentru notarea sistemelor de spini nucleari se bazează pe următoarele :

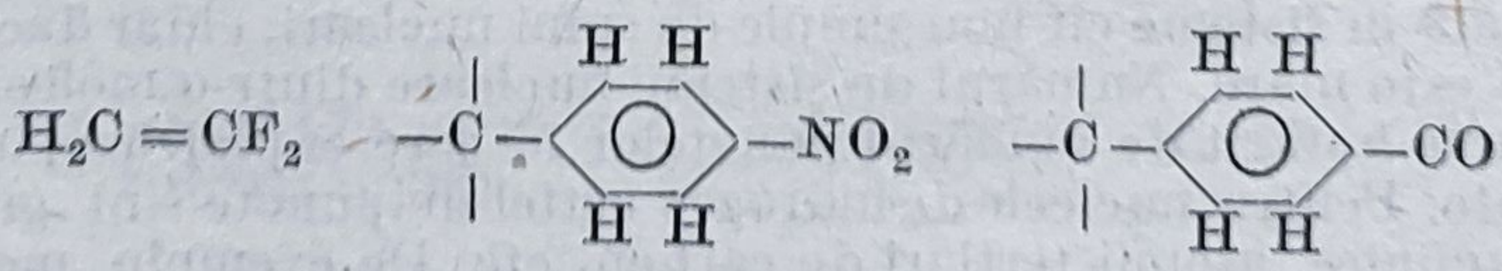
— cu cît raportul $|\nu_i - \nu_j|/|J_{ij}|$ este mai mare decît unitatea, cu atît literele cu care se notează spinii i și j sînt mai distanțate în alfabet. De exemplu, prin AX se notează sistemul de două nuclee de specii diferite (heteronuclee), prin AM se notează două nuclee de aceeași specie (homonuclee) slab cuplate între ele, iar prin AB se notează două homonuclee strîns cuplate.

Nucleele echivalente magnetic se notează prin aceeași literă. De exemplu, dacă există echivalențele $A \equiv B \equiv C \ldots$, $M \equiv N \equiv P \ldots$, $X \equiv Y \equiv Z \ldots$, atunci notația sistemului de mai înainte este $A_{n_A}M_{n_M}X_{n_X}$, unde n_A, n_M și n_X reprezintă numărul de nuclee de același tip. Exemple de notații de sisteme de protoni :



A_2M_2 A_3M_2 A_3B_2

Nucleele echivalente chimic, dar nu și magnetic, se notează prin aceeași literă, dar la care se adaugă „apostrofuri". De exemplu, dacă în sistemul general considerat există echivalențele chimice următoare $A = B = C \ldots$, $M = N = P \ldots$ și $X = Y = Z \ldots$ atunci el se notează prin $AA'A'' \ldots$ $MM'M'' \ldots$ $XX'X'' \ldots$. Exemple de notații :



$AA'XX'$ $AA'MM'$ $AA'BB'$

Notarea corectă a sistemelor de spini este importantă întrucît de ea depinde ce procedeu de analiză spectrală se utilizează. Verificarea și eventual corectarea notației se face prin simularea pe calculator a spectrului (utilizînd parametrii spectrali determinați) și compararea spectrului simulat cu spectrul experimental.

2.2.2.2. PRINCIPIILE ANALIZEI EXACTE A SPECTRELOR DE RMN DE Î. R.

Analiza exactă a unui spectru de RMN de î.r. începe cu stabilirea, cel puțin aproximativă, a tipului de spectru, adică a sistemului de spini nucleari de la care provine. Această operație depinde mult de experiența spectroscopistului, și, odată realizată, permite extragerea valorilor aproximative a parametrilor spectrali cu ajutorul relațiilor dintre pozițiile și intensitățile diverselor linii spectrale. Aceste relații sînt caracteristice fiecărui tip de spectru și au fost stabilite teoretic încă înainte de anul 1960.

Operația următoare este de verificare și corectare a valorilor găsite. Pentru aceasta se calculează (simulează) pe calculator spectrul teoretic utilizînd valorile găsite ca parametri de intrare. Corectarea acestor valori sau „trierea erorilor" se face tot cu ajutorul calculatorului, existînd programe de comparare a spectrului experimental cu spectrele calculate.

Pentru calculul unui spectru se pleacă de la valorile deplasărilor chimice și constantelor de cuplaj și se găsesc valorile energiilor (frecvențelor) și intensităților tranzițiilor posibile, deci pozițiile și intensitățile liniilor spectrale. Pentru aceasta, prin metoda hamiltonianului de spin se calculează în prealabil energiile și funcțiile de undă ale stărilor staționare, considerînd sistemul de nuclee plasat în cîmpul magnetic static B_0. Acțiunea cîmpului oscilant B_1, care induce tranziții între aceste stări sau nivele energetice, se tratează prin metoda perturbațiilor dependente de timp, obținînd în final probabilitățile tranzițiilor posibile, deci intensitățile relative ale liniilor spectrale.

În practică există o serie de limitări în analiza exactă a spectrelor. Aceste limitări provin fie din imposibilitatea identificării sistemelor de spini datorită suprapunerilor numeroase de semnale sau rezoluției limitate a spectrometrelor, fie din capacitatea calculatoarelor, care pot rezolva numai sisteme ce conțin mai puțin de 10 spini.

În continuare se vor prezenta principalele etape privind calculul spectrelor, limitîndu-ne la nucleele de spin 1/2 din care sînt constituite de altfel majoritatea sistemelor studiate prin metode de înaltă rezoluție.

Funcțiile de undă și hamiltonianul de spin

În componența hamiltonianului de spin (H) intră numai interacțiile nucleelor cu cîmpul magnetic static (H^0) și interacțiile scalare dintre nuclee (H^1) care exprimate în unități de frecvență conduc la expresia următoare :

$$H = H^0 + H^1 = (1/2\pi) B_0 \sum \gamma_i (1 - \sigma_i) I_{zi} + \sum_{i<j} J_{ij} \boldsymbol{I}_i \boldsymbol{I}_j, \qquad (2.58)$$

unde notațiile sînt cele obișnuite. Ar fi de precizat că expresia (2.58) conține numai interacțiile izotrope, interacțiile anizotrope cum ar fi interacțiile

magnetice dipolare, fiind mediate la zero de către mişcarea termică a moleculelor.

Dacă sistemul conţine p nuclee de spin 1/2 vor exista în total 2^p stări posibile, adică combinaţii de stări $\alpha(i)$ şi $\beta(i)$. Setul cel mai simplu de funcţii cu care se poate descrie un astfel de sistem este format din cele 2^p funcţii produs cu expresia generală

$$\Psi_n = \alpha(1)\ \beta(2)\ \alpha(3)\ldots\beta(\beta) = \alpha\ \beta\ \alpha\ldots\beta. \tag{2.59}$$

Cînd nucleele sînt independente între ele, aceste funcţii produs (numite şi funcţii produs de bază) sînt chiar funcţiile de undă ale stărilor staţionare ale sistemului de spini nucleari. Dacă însă sînt prezente interacţiile scalare spin-spin, atunci hamiltonianul H^1 amestecă aceste funcţii. În termeni matematici se spune că în raport cu funcţiile Ψ_n, hamiltonianul H^0 are nenule numai elementele diagonale, în timp ce hamiltonianul H poate avea nenule şi elemente nediagonale.

Întrucît funcţiile Ψ_n sînt ortogonale între ele, adică $\langle \Psi_i \Psi_j \rangle = 0$ pentru $i \neq j$, funcţiile de undă ale stărilor staţionare vor fi combinaţiile liniare de funcţii produs care diagonalizează matricea hamiltonianului complet H. Energiile corespunzătoare acestor stări staţionare se obţin ca soluţii ale următoarei ecuaţii seculare

$$|H_{mn} - E\delta_{mn}| = 0. \tag{2.60}$$

Această ecuaţie seculară are ordinul 2^p. Ea poate fi redusă la un sistem de $p + 1$ ecuaţii de ordin mai mic dacă funcţiile produs sînt grupate după cele $p + 1$ valori ale componentei după direcţia Oz a spinului total

$$F_z = \sum_{i=1}^{p} I_{z_i}. \tag{2.61}$$

Această simplificare provine din faptul că elementele nediagonale H_{mn} sînt nenule numai dacă funcţiile Ψ_m şi Ψ_n corespund la aceeaşi valoare a lui F_z. De precizat că funcţiile produs sînt funcţii proprii pentru operatorul F_z iar operatorii F_z şi H comută între ei.

Elementele de matrice ale hamiltonianului de spin. Se demonstrează uşor următoarele expresii pentru elementele diagonale şi respectiv nediagonale :

$$H_{mm} = H^0_{mm} + H^1_{mm} = (1/2) \sum_i S_i \nu_i + 1/2 \sum_{i<j} T_{ij} J_{ij},$$

$$H_{mn} = H^0_{mn} + H^1_{mn} = 0 + 1/2 \sum_{i<j} U_{ij} J_{ij}, \tag{2.62}$$

unde $S_i = \pm 1$ după cum spinul i este în stare α sau β, $T_{ij} = \pm 1$ după cum spinii i şi j sînt paraleli sau antiparaleli şi $U_{ij} = +1$ cînd funcţiile Ψ_m şi Ψ_n diferă numai prin interschimbarea spinilor i şi j, şi zero în rest.

Determinarea energiilor şi funcţiilor de undă ale stărilor staţionare. Avînd determinate elementele de matrice H_{mn}, rezolvarea ecuaţiei seculare (2. 60), eventual factorizată după cale $p + 1$ valori ale operatorului F_z,

permite obținerea valorilor proprii E_k ale hamiltonianului de spin, deci energiile stărilor staționare.

Funcțiile de undă Φ_k ale acestor stări se găsec apoi ca combinații liniare de funcții produs, adică

$$\Phi_k = \sum_m a_{km} \Psi_m \quad \text{cu} \quad k = 1, 2, \ldots, 2^p, \tag{2.63}$$

unde coeficienții a_{km} sînt soluțiile sistemului următor de ecuații

$$\sum_n \mathrm{H}_{mn}\, a_{kn} = E_k a_{km}. \tag{2.64}$$

Acest sistem permite determinarea valorilor relative ale coeficienților a_{km}. Valorile absolute se obțin impunînd condițiile ca funcțiile Φ_k să fie normalizate, adică coeficienții a_{km} să satisfacă ecuațiile

$$\sum_m {}^* a_{km} a_{km} = 1. \tag{2.65}$$

Regulile de selecție și intensitățile tranzițiilor. În capitolul 2.2 s-a dat expresia (2.13) pentru probabilitatea ca un nucleu izolat de spin 1/2 să execute în unitatea de timp o tranziție între stările m și m'. În cazul sistemelor de nuclee cuplate între ele, cîmpul oscilant B_1 poate fi considerat ca o perturbație dependentă de timp, hamiltonianul perturbației avînd expresia

$$\mathrm{H}' = -2\mathrm{B}_1 M_x \cos 2\pi\nu t, \tag{2.66}$$

unde $M_x = \hbar \sum_i \gamma_i I_{x_i}$ este componenta după Ox ($\boldsymbol{B}_1 \| Ox$) a magnetizării nucleare. În aceste condiții intensitatea tranziției $k \to k'$ va fi proporțională cu pătratul modulului elementului de matrice a componentei M_x a magnetizării, deci

$$I_{k\to k'} \sim \hbar^2 |\langle k| \sum_i \gamma_i I_{xi} |k'\rangle|^2. \tag{2.67}$$

Rezultă de aici următoarele două reguli de selecție :

(1) Întrucît elementele de matrice ale operatorului I_x sînt nenule dacă funcțiile Φ_k și $\Phi_{k'}$, diferă numai prin spinul unui singur nucleu, tranzițiile de RMN sînt posibile numai între stări care satisfac la condiția următoare

$$\Delta F_z = \pm 1. \tag{2.68}$$

(2) Dacă sistemul de spini cuprinde mai multe grupuri de nuclee echivalente magnetic, să zicem A, Y, ..., atunci grupurile pot fi caracterizate prin componentele $F_z(A)$, $F_z(Y)$, ... Întrucît elementele de matrice ale lui I_x sînt nenule cînd k și k' diferă între ele prin ± 1 numai pentru una din componentele $F_z(A)$, $F_z(Y)$, ... să zicem pentru $F_z(A)$ adică $\Delta F_z(A) = \pm 1$, se poate spune că tranziția $k \to k'$ este executată de către spinul (spinii) A,

deci este o tranziție A. Intensitatea relativă a acestei tranziții va fi proporțională cu $\left|\left\langle k\left|\sum_i^A I_{x_i}\right|k'\right\rangle\right|^2$, unde $\sum_i^A$ înseamnă însumarea numai după nucleele din grupul A.

2.2.2.3. PARTICULARITĂȚILE ANALIZEI SPECTRELOR DE ORDINUL ÎNTÎI

Așa cum s-au definit în paragraful 2.2.2.1, spectrele de ordinul întîi provin de la sisteme de spini slab cuplați. Pentru stabilirea regulilor de analiză a acestor spectre să considerăm sistemul format din două grupuri de nuclee echivalente. Notînd cu A și X nucleele celor două grupuri și cu n_A și n_x numărul de nuclee din cele două grupuri, sistemul va fi de tipul $A_{n_A}X_{n_X}$ cu particularitatea că $|(\nu_A - \nu_X)/J_{AX}| \geqslant 1$.

Se demonstrează următoarele reguli:

1°. Spectrul generat de două sau mai multe grupuri de nuclee echivalente magnetic nu depinde de constantele de cuplaj dintre nucleele aceluiași grup. În cazul considerat spectrul sistemului $A_{n_A}X_{n_X}$ nu depinde de cuplajele J_{AA} și J_{XX} și deci hamiltonianul de spin are expresia:

$$\mathrm{H} = \frac{\gamma_A B_0(1-\sigma_A)}{2\pi}\sum_{i=1}^{n_A} I_{zi} + \frac{\gamma_X B_0(1-\sigma_X)}{2\pi}\sum_{j=1}^{n_X} I_{zj} + J_{AX}\sum_i^{n_A}\sum_j^{n_X} \boldsymbol{I}_i\boldsymbol{I}_j. \tag{2.69}$$

Cum

$$\sum_{i=1}^{n_A} I_{zi} = F_z(A) \quad \text{și} \quad \sum_{j=1}^{n_X} I_{zj} = F_z(X), \tag{2.70}$$

și cu notațiile: $m_A = F_z(A)$; $m_X = F_z(X)$; $\nu_A = (\gamma_A/2\pi)\, B_0\,(1-\sigma_A)$; $\nu_X = (\gamma_X/2\pi)\, B_0(1-\sigma_X)$,
energiile stărilor staționare descrise de hamiltonianul de spin (2.69) au următoarea expresie generală

$$E(m_A, m_X) = m_A\nu_A + m_X\nu_X + J_{AX}m_Am_X. \tag{2.71}$$

Tranzițiile nucleelor A corespund condițiilor $\Delta m_A = \pm 1$ și $\Delta m_X = 0$, deci energiile lor au expresia

$$\Delta E_A = \nu_A + J_{AX}m_X, \tag{2.72}$$

iar tranzițiile nucleelor X corespund condițiilor $\Delta m_X = \pm 1$ și $\Delta m_A = 0$, deci energiile lor au expresia

$$\Delta E_X = \nu_X + J_{AX}\cdot m_A. \tag{2.72'}$$

Luînd în considerare expresiile (2.72) rezultă alte două reguli.

2°. Liniile spectrelor de ordinul întîi corespund la tranziții pure, adică executate numai de către nucleele echivalente ale unui grup. Cu alte cuvinte se poate vorbi de linii A, X, ...

3°. Conform expresiei (2.72), cum m_X poate lua oricare din valorile $-n_X I(X), \ldots, +n_X I(X)$, unde $I(X)$ este numărul cuantic de spin al unui nucleu X, rezultă că semnalul grupului A de nuclee este format din $(2n_X I(X) + 1)$ linii, distanţate egal cu J_{AX}, constanta de cuplaj spin-spin. În cazul cel mai des întîlnit $I(X) = 1/2$, astfel că numărul liniilor va fi egal cu $(n_X + 1)$.

Dacă sistemul de spini ar fi de tipul $A_{n_A} M_{n_M} X_{n_X} \ldots$, deci ar fi format din mai mult de două grupuri de nuclee echivalente, multiplicitatea semnalului A ar avea expresia generală $(2n_M I(M) + 1)(2n_X I(X) + 1) \ldots$ sau $(n_M + 1)(n_X + 1) \ldots$ în cazul nucleelor de spin 1/2. În cazul general se observă că semnalul nucleelor A este multiplet de multipleţi a cărui multiplicitate nu depinde de n_A şi J_{AA}, ci numai de cuplajele nenule ale nucleelor A cu celelalte nuclee, deci de J_{AM}, J_{AX}, ...

În sfîrşit, o altă regulă respectată de spectrele de ordinul întîi se referă la intensităţile relative ale semnalelor şi componentelor lor.

4°. Intensităţile semnalelor A, M, X, ... sînt proporţionale cu n_A, n_M, n_X, ... deci cu numărul de nuclee echivalente din fiecare grup.

Intensitatea unei linii componente, să zicem de tip A din spectrul simplu $A_{n_A} X_{n_X}$, va fi proporţională cu numărul de căi în care cei n_X spini X pot fi aranjaţi astfel încît componenta totală a proiecţiei lor după direcţia cîmpului B_0 să fie egală cu m_X. Acest număr, în cazul nucleului de spin 1/2, este egal chiar cu coeficientul binomial

$$(n_X)!/(n_X/2 + m_X)!\ (n_X/2 - m_X)!, \tag{2.73}$$

deci liniile componente ale unui semnal au înălţimi simetrice faţă de centrul acestuia. Forma semnalelor şi intensităţile relative ale liniilor componente pentru cîteva valori ale numărului n_X sînt date în tabelul 2.4, cunoscut şi ca triunghiul lui Pascal.

Tabelul 2.4

Forma şi intensităţile relative ale componentelor pentru semnalul nucleelor A dintr-un spectru $A_{n_A}\ X_{n_X}$ unde nucleele X au spin 1/2

Numărul n_X	Forma semnalului A	Intensităţile relative ale componentelor semnalului A
0	singlet	1
1	dublet	1 :1
2	triplet	1 :2 :1
3	cuartet	1 :3 :3 :1
4	cvintet	1 :4 :6 :4 :1
5	sextet	1 :5 :10 :10 :5 :1

Efectele abaterii de la condiţia $|(\nu_i - \nu_j)/J_{ij}| \gg 1$

Primul efect care apare în spectrele de ordinul întîi cînd raportul $\Delta\nu/J$ scade (rămînînd însă de ordinul zecilor) constă în modificarea numai a intensităţilor relative ale componentelor semnalelor, poziţiile acestora avînd expresii de tipul relaţiilor (2.72). Modificările de intensităţi respectă următoarea regulă : liniile interioare, adică liniile dispuse spre semnalul gru-

pului de nuclee care produce scindarea, devin mai intense decît liniile exterioare (vezi de exemplu multipletul grupei metil din spectrul etanolului — figura 2.10 *e*—*g*).

Teoretic se poate afirma că nu există spectre de ordinul întîi dar din punct de vedere practic, regulile de mai înainte sînt respectate cu abateri minime cînd rapoartele $\Delta\nu/J$ depăşesc valoarea 10. În multe cazuri aceste abateri sînt acceptabile chiar şi pentru rapoarte $\Delta\nu/J$ în limitele 5—10. De altfel, analiza multor spectre de ordinul doi se face în prima etapă prin metodele analizei de ordinul întîi, urmînd ca în etapa următoare să se facă corectarea parametrilor spectrelor prin metodele de triere a erorilor.

2.2.2.4. ANALIZA SPECTRELOR DE ORDINUL DOI

Spre deosebire de spectrele de ordinul întîi, unde regulile enunţate în paragraful precedent sînt aplicabile la orice tip de spectru, relaţiile dintre poziţiile şi intensităţile liniilor, pe de o parte, şi parametrii spectrali (frecvenţele sau deplasările chimice şi constantele de cuplaj), pe de altă parte, diferă de la un tip la alt tip de spectru de ordinul doi. Deducerea acestor relaţii se face cu metoda hamiltonianului de spin (paragraful 2.2.2.2.), deci calculînd energiile şi funcţiile de undă ale stărilor staţionare pentru fiecare tip de spectru. Varietatea acestor spectre este poate de ordinul zecilor. Aici vor fi prezentate numai expresiile care caracterizează stările staţionare şi tranziţiile pentru cele mai uzuale şi simple spectre de ordinul doi.

a. ANALIZA SPECTRULUI *AB*

Acest tip de spectru caracterizează două nuclee ai căror parametri spectrali satisfac inegalitatea $|(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}| < 5 \div 10$, unde ν_A şi ν_B sînt frecvenţele de RM în cîmpul static B_0, adică $\nu_A = (\gamma_A/2\pi)\, B_0(1-\sigma_A)$ şi $\nu_B = (\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_B)$, iar J este constanta cuplajului scalar dintre spinii lor.

Utilizînd metoda hamiltonianului de spin (paragraful 2.2.2.2) se găseşte că stările staţionare şi tranziţiile sînt descrise conform tabelului 2.5.

Aspectul spectrului AB, cunoscut şi sub denumirea de cuartet AB, în ipoteza că $\nu_A > \nu_B$ şi conform relaţiilor din tabelul 2.5, este cel dat în

Tabelul 2.5.

Stările staţionare de spin şi tranziţiile sistemului AB de nuclee de spin 1/2

Stările staţionare de spin				Tranziţiile sau liniile spectrale			
Nr.	F_z	Funcţia de undă	Energia	Nr.	Originea	Frecvenţa (Hz)	Probabilitatea
1	+1	$\alpha\alpha$	$\nu_{AB}+J/4$	1	3→1	$\nu_{AB}+D/2+J/2$	$1-\sin 2\theta$
2	0	$\alpha\beta\cos\theta+\beta\alpha\sin\theta$	$D/2-J/4$	2	4→2	$\nu_{AB}+D/2-J/2$	$1+\sin 2\theta$
3	0	$-\alpha\beta\sin\theta+\beta\alpha\cos\theta$	$-D/2-J/4$	3	2→1	$\nu_{AB}-D/2+J/2$	$1+\sin 2\theta$
4	−1	$\beta\beta$	$-\nu_{AB}+J/4$	4	4→3	$\nu_{AB}-D/2-J/2$	$1-\sin 2\theta$

unde $\nu_{AB} = (\nu_A + \nu_B)/2$; $D = [(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2]^{1/2}$; $D\sin 2\theta = J$; $D\cos 2\theta = \nu_A - \nu_B$ şi cu convenţia că funcţia produs $\alpha\beta$ reprezintă funcţia stării în care spinul A este în stare α ($m_A = +1/2$), iar spinul B în stare β ($m_B = -1/2$).

figura 2.18 *a*, observîndu-se simetria lui în raport cu ν_{AB}.

Parametrii spectrali se determină utilizînd următoarele relaţii:

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 = J, \quad \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 = \nu_A + \nu_B,$$
$$\nu_1 - \nu_3 = \nu_2 - \nu_4 = D, \quad |\nu_A - \nu_B| = (D^2 - J^2)^{1/2}, \tag{2.74}$$

unde ν_i este frecvenţa tranziţiei sau liniei spectrale i. Avînd în vedere funcţiile de undă ale stărilor staţionare, se observă că liniile spectrului AB nu sînt constituite din tranziţii „pure" ci sînt amestecuri de tranziţii ale ambilor spini. De exemplu linia 1, care provine de la tranziţiile dintre nivelele 3 şi 1, corespunde tranziţiilor dintre stările

$$|\beta\alpha \cos\theta - \alpha\beta \sin\theta\rangle \quad \text{şi} \quad |\alpha\alpha\rangle,$$

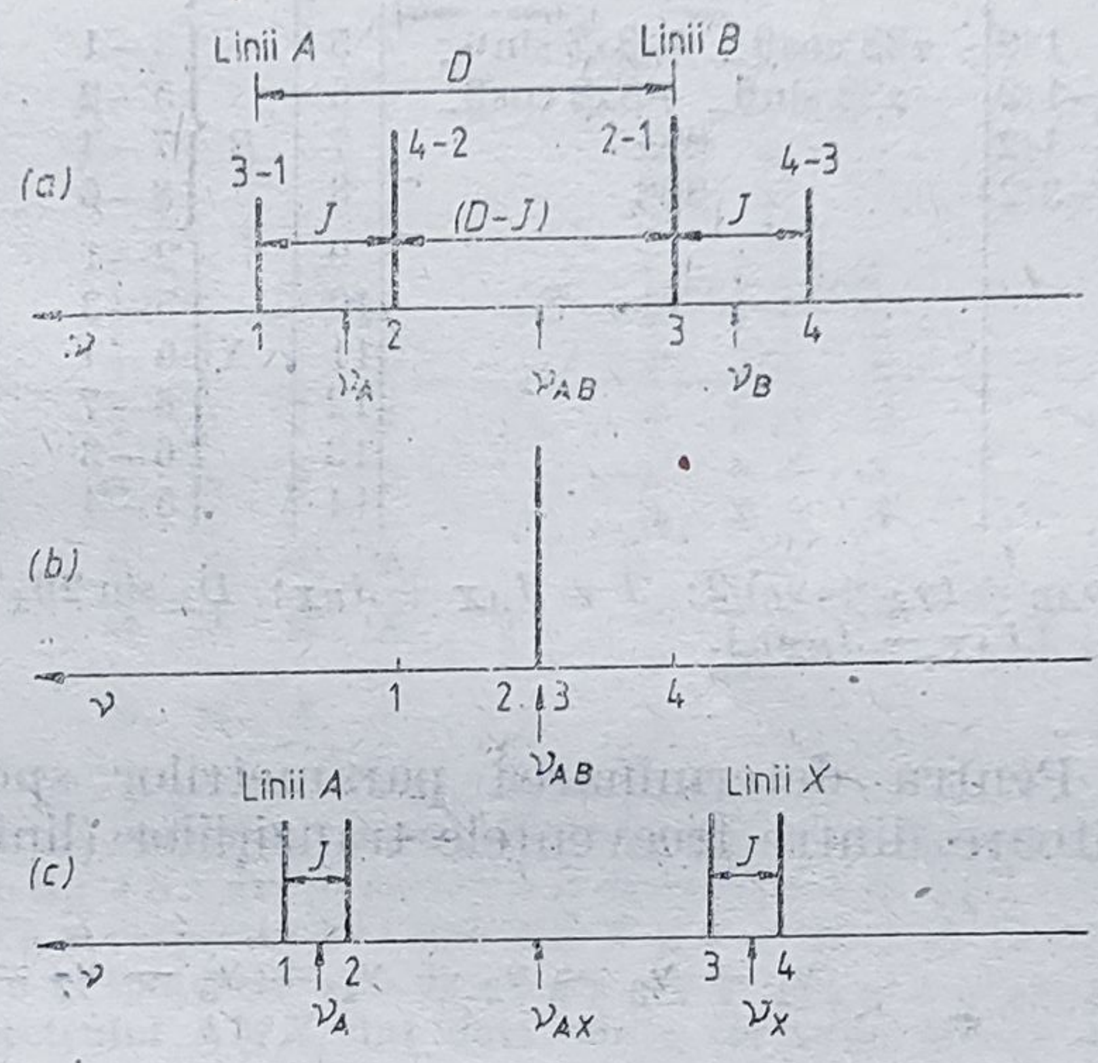


Fig. 2.18. — Spectrele sistemului format din două nuclee de spin 1/2: *a* — spectrul de tip AB; *b* — spectrul de tip A_2 şi *c* — spectrul de tip AX.

deci este un amestec de tranziţii ale spinului A de tipul $|\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle$ şi ale spinului B de tipul $|\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle$. Totuşi, dacă $\nu_A > \nu_B$ şi $|(\nu_A - \nu_B)/J| > 1$ rezultă că $\cos 2\theta > \sin 2\theta$. Asta înseamnă, de exemplu, că în liniile 1 şi 2 ponderea tranziţiilor spinului A este mai mare decît ponderea tranziţiilor spinului B, deci aceste linii pot fi considerate ca linii A.

Cazurile limită ale spectrului AB. Spectrul AB este o formă intermediară între următoarele cazuri extreme:

— *spectrul* A_2 care apare cînd $|(\nu_A - \nu_B)/J| \ll 1$ şi în care liniile interioare (2 şi 3) se apropie pînă la suprapunere iar liniile exterioare (1 şi 4) se anulează, deci spectrul este format dintr-o singură linie (fig. 2.18 *b*), şi

— *spectrul* AX care apare cînd $|(\nu_A - \nu_B)/J| \gg 1$ şi care este un spectru de ordinul întîi (fig. 2.18 *c*).

b. ANALIZA SPECTRULUI *ABX*

Parametrii unui spectru ABX, anume frecvenţele ν_A, ν_B, ν_X şi constantele de cuplaj J_{AB}, J_{AX}, J_{BX}, satisfac următoarele condiţii:

$$|\Delta\nu_{AB}/J_{AB}| < 5 \div 10; \quad |\Delta\nu_{AX}/J_{AX}| \gg 1 \text{ şi } |\Delta\nu_{BX}/J_{BX} \gg 1,$$

unde $\Delta\nu_{ij} = \nu_i - \nu_j$.

Analiza teoretică bazată pe metoda hamiltonianului de spin (paragraful 2.2.2.2.) conduce la stările staţionare şi tranziţiile descrise în tabelul 2.6.

Tabelul 2. 6

Stările staţionare de spin şi tranziţiile caracteristice unui sistem ABX de nuclee de spin 1/2

Stările staţionare de spin			Tranziţiile sau liniile spectrale								
Nr.	F_z	Funcţia de undă	Nr.	Originea	Frecvenţa (Hz)						
1	+3/2	$\alpha\alpha\alpha$	1	A 4−1	ν_{AB}	+	$J/4$	+	$J_{AB}/2$	+	D_+
2	+1/2	$\alpha\alpha\beta$	2	A 6−2		−		+		+	D_-
3	+1/2	$\alpha\beta\alpha\cos\theta_+ + \beta\alpha\alpha \sin\theta_+$	3	A 7−3		+		−		+	D_+
4	+1/2	$-\alpha\beta\alpha \sin\theta_+ + \beta\alpha\alpha \cos\theta_+$	4	A 8−5		−		−		+	D_-
5	−1/2	$\alpha\beta\beta \cos\theta_- + \beta\alpha\beta \sin\theta_-$	5	B 3−1	ν_{AB}	+	$J/4$	+	$J_{AB}/2$	−	D_+
6	−1/2	$-\alpha\beta\beta \sin\theta_- + \beta\alpha\beta \cos\theta_-$	6	B 5−2		−		+		−	D_-
7	−1/2	$\beta\beta\alpha$	7	B 7−4		+		−		−	D_+
8	−3/2	$\beta\beta\beta$	8	B 8−6		−		−		−	D_-
			9	X 2−1	ν_X	+	$J/2$				
			10	X 5−3	ν_X	+	D_+	−	D_-		
			11	X 6−4	ν_X	−	D_+	+	D_-		
			12	X 8−7	ν_X	−	$J/2$				
			13	X 6−3	ν_X	+	D_-	+	D_+		
			14	X 5−4	ν_X	−	D_+	−	D_-		

unde $\nu_{AB} = (\nu_A + \nu_B)/2$; $J = J_{AX} + J_{BX}$; $D_\pm \sin 2\theta_\pm = J_{AB}/2$; $D_\pm \cos 2\theta_\pm = (\nu_A - \nu_B)/2 \pm \pm (J_{AX} - J_{BX})/4$.

Pentru determinarea parametrilor spectrali se utilizează relaţiile următoare dintre frecvenţele tranziţiilor (liniilor spectrale):

$$\begin{aligned} &\nu_1 - \nu_3 = \nu_2 - \nu_4 = \nu_5 - \nu_7 = \nu_6 - \nu_8 = J_{AB}, \\ &\nu_1 - \nu_5 = \nu_3 - \nu_7 = 2D_+, \\ &\nu_2 - \nu_6 = \nu_4 - \nu_8 = 2D_-, \\ &\nu_9 - \nu_{12} = J_{AX} + J_{BX}, \\ &\nu_9 + \nu_{12} = \nu_{10} + \nu_{11} = 2\nu_X. \end{aligned} \tag{2.75}$$

Aceste relaţii permit însă determinarea directă numai a parametrilor ν_X şi J_{AB}. Pentru determinarea parametrilor J_{AX}, J_{BX} şi $(\nu_A - \nu_B)$ se mai utilizează următoarele relaţii de definiţie:

$$D \pm = (1/2)\{[(\nu_A - \nu_B) \pm (1/2)(J_{AX} - J_{BX})]^2 + J_{AB}^2\}^{1/2}. \tag{2.76}$$

Se poate observa pe figura 2.19 *a*, unde se prezintă descompus un spectru ABX că partea AB a spectrului se poate descompune în două subspectre AB, unul format din liniile 1, 3, 5, 7 şi care este asociat cu starea α a spinului X, şi celălalt format din liniile 2, 4, 6, 8 şi care este asociat stării β a spinului X. Distanţa dintre centrele de simetrie a acestor subspectre este egală cu $J/2 = (J_{AX} + J_{BX})/2$.

Se mai demonstrează că alura spectrului ABX depinde numai de semnul produsului $J_{AX} \cdot J_{BX}$, semnul relativ al cuplajului J putînd fi determinat numai prin efecte de dublă RMN.

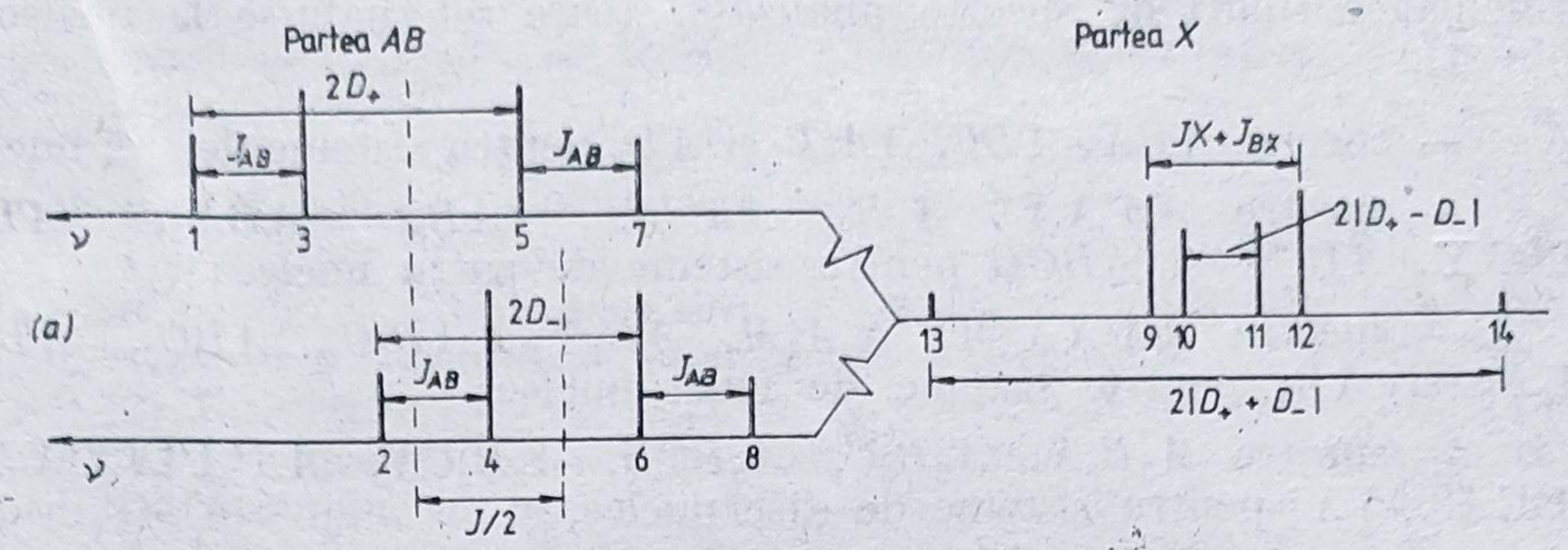


Fig. 2.19. — Spectrele schematice ale sistemului format din trei nuclee neechivalente, toate de spin 1/2: *a* — spectrul de tip ABX avînd partea AB descompusă în două subspectre, care corespund la stările α și respectiv β al spinului X și *b* — spectrul de tip AMX. Spectrele sînt reprezentate în ipotezele $\nu_A > \nu_B > \nu_M > \nu_X$ și $|J_{AM}| > |J_{AX}| > |J_{MX}|$. Dedesubtul liniilor spectrului AMX sînt date stările corespunzătoare de spin în două situații: a — toate cuplajele pozitive și b — J_{AM}, J_{AX} pozitive și J_{MX} negativ.

Cazurile limită ale spectrului ABX. Spectrul ABX este o formă intermediară între următoarele spectre:

— *spectrul* ABC, a cărui analiză exactă nu este posibilă deoarece necesită rezolvarea unor ecuații seculare cubice, dar care poate fi aproximat ca un spectru ABX și apoi corectați parametrii prin metode de calculator, și

— *spectrul* AMX, care este un spectru de ordinul întîi. Un astfel de spectru conține semnale de tip dublet de dubleți pentru fiecare din cele trei nuclee (fig. 2.19 *b*).

c. SPECTRE COMPLEXE DE ORDINUL DOI

Pe măsură ce numărul de nuclee crește, atît forma cît și analiza spectrelor de ordinul doi devin din ce în ce mai complexe. Analiza unor astfel de spectre este mult îngreuiată și de suprapunerea liniilor. În numeroase cazuri numărul mare de linii separate prin diferențe mici de frecvență împreună cu puterea limitată de rezoluție a spectrometrelor (actualmente

de ordinul 0,2 ÷ 0,5 Hz) conduc la așa-zisele spectre deceptiv de simple, a căror analiză este chiar imposibilă.

Cu toate acestea, numărul și complexitatea spectrelor pentru care metodele de analiză sînt bine puse la punct este apreciabil. Iată, de exemplu, principalele tipuri de spectre analizate, toate referindu-se la nuclee de spin 1/2:

— spectre ABX, ABC, $AA'B$ și AB_2 pentru sisteme de trei nuclee;

— spectre $AA'XX'$, A_2B_2, $AA'BB'$, AB_3, ABX_2, ABC_2, $ABXY$, $ABCX$ și $ABCD$ pentru sisteme de patru nuclee;

— spectre $AA'XX'M$, $A_2A'_2M$, AB_2X_2, AB_2C_2, ABC_3, ABX_3, A_2B_3 și AB_4 pentru sisteme de cinci nuclee;

— spectre A_2B_3X, A_2B_3C, A_3BCD, A_2B_2CX, $AA'A''XX'X''$ și $AA'A''AXX'$ pentru sisteme de șase nuclee, și

— spectre A_6B, A_6BX, A_3B_3X, A_6B_2, A_nB pentru sisteme cu mai mult de șase nuclee.

2.2.2.5. PROCEDEE EXPERIMENTALE PENTRU FACILITAREA ANALIZEI SPECTRALE

Variația intensității cîmpului magnetic

Întrucît constantele de cuplaj nu depind de cîmpul magnetic iar deplasările chimice exprimate în unități de frecvență cresc proporțional cu acesta, rezultă că la un cîmp suficient de puternic orice spectru de ordinul doi poate deveni un spectru de ordinul întîi. Această simplificare este unul din motivele principale ale perfecționării spectrometrelor prin creșterea intensității cîmpului magnetic (un alt motiv fiind creșterea patratică a raportului semnal/zgomot).

Procedeul invers, adică de obținere a spectrelor la cîmpuri mai slabe, permite transformarea spectrelor de ordinul întîi în spectre de ordinul doi, care de regulă conțin informații asupra mărimilor constantelor de cuplaj dintre nuclee echivalente chimic și uneori asupra semnelor relative ale constantelor de cuplaj.

Pe de altă parte analiza spectrelor obținute la mai multe cîmpuri magnetice constituie o verificare excelentă pentru atribuirea liniilor spectrale.

Analiza spectrelor cu ajutorul semnalelor satelit produse de cuplajele cu nucleul ^{13}C

Semnalele puternice, în special cele sub formă de singlet, provenind de la nucleele ^1H sau ^{19}F, pot fi însoțite de o parte și de alta la distanțe de (50 ÷ 500) Hz de semnale mici datorate moleculelor care conțin izotopul ^{13}C (a cărui abundență naturală este de aproximativ 1,1 %). Aceste semnale, denumite obișnuit sateliți de carbon-13, pot da informații nu numai asupra cuplajelor dintre nucleul observat și nucleul ^{13}C dar chiar asupra cuplajelor dintre nucleele observate direct. Un exemplu sugestiv îl constituie acetilena unde sateliții de carbon-13 permit să se determine direct atît cuplajele $^1J_{H,C}$ și $^2J_{H,C}$, cît și cuplajul interprotonic $^3J_{H,H}$ care, datorită

echivalenței protonilor, nu apare în spectrele moleculelor preponderente care conțin izotopul ^{12}C.

Substituția atomilor de hidrogen-1 cu atomi de deuteriu

Această metodă se utilizează în analiza spectrelor protonilor care devin mai simple din următoarele considerente:

(1) Cuplajele $J_{H,D}$ sînt de $\gamma_H/\gamma_D = 6{,}5$ ori mai mici decît cuplajele $J_{H,H}$ iar scindările datorate lor sînt, de regulă, mascate de efectele de lărgire prin relaxare cuadrupolară (deuteronul avînd spin 1).

(2) Întrucît $|(\nu_H - \nu_D)|\, J_{H,D}| \geqslant 1$, substituția cu deuteriu a hidrogenului-1 produce apropierea spectrelor de ordinul doi de spectrele de ordinul întîi. De exemplu, un spectru ABC poate deveni de tip ABX, iar un spectru $AA'BB'$ poate fi transformat într-un spectru $AA'XX'$.

O altă aplicație interesantă a substituției cu deuteriu sau a deuterării, cum este denumită curent, este în cazul protonilor echivalenți. De exemplu, dacă o parte din protonii echivalenți dintr-un grup sînt înlocuiți cu nuclee de deuteriu, semnalul protonilor nesubstituiți devine scindat și datorită cuplajelor $J_{H,D}$. Măsurarea acestui cuplaj permite să se determine $J_{H,H}$ întrucît $J_{H,H} = (\gamma_H/\gamma_D) \cdot J_{H,D}$. Exemple tipice în acest sens sînt semnalele protonului impuritate din solvenți deuterați ca DMSO-d_5 și acetona-d_5, care sînt cvinteți datorită cuplajului cu două nuclee echivalente de deuteriu.

Procedeele de deuterare utilizate sînt două:

— unul practicat „in situ" aplicabil numai la protonii labili (cei din grupele OH, NH, SH) și utilizat curent pentru identificarea acestor protoni care, datorită reacțiilor de schimb, își deplasează semnalele în prezența agenților de deuterare (apa grea cu pH neutru, bazic sau acid) și

— celălalt, care constă chiar în sinteza de compuși parțial deuterați.

Acest al doilea procedeu este utilizat pentru înlocuirea selectivă a unor protoni în scopul simplificării controlate a spectrelor. Se utilizează în special în cazul compușilor macromoleculari, unde suprapunerile de linii spectrale sînt frecvente chiar la cîmpuri magnetice relativ intense.

Deplasările chimice induse de compuși paramagnetici

Ionii paramagnetici ai elementelor tranziționale pot produce modificări importante ale deplasărilor chimice datorită interacțiunilor electron-nucleu. Mărimea acestor deplasări în cadrul unei molecule cresc cu scăderea distanței dintre nucleele observate și ionul paramagnetic și cu concentrația acestuia. Selectivitatea deplasărilor chimice induse astfel provine din faptul că elementul tranzițional complexează la anumite grupe funcționale în ordinea de preferință următoare:

$$-NH_2 > -OH > > C=O > -O- > COOR > CN$$

Concentrația ionilor paramagnetici nu poate fi prea mare deoarece creșterea acesteia provoacă, pe lîngă deplasările chimice induse, și lărgirea crescîndă a liniilor spectrale. S-a găsit că optimul dintre mărimea deplasării chimice induse și lărgirea liniilor se obține pentru ionii de europiu

și praseodiu, iar introducerea lor în solvenți organici se face convenabil dacă sînt sub formă de complecși cu tetrametil-2,2,6,6-heptandionatul sau dipivalometanatul (DPM) și cu heptafluoro-1,1,1,2,2,3,-3dimetil-7,7-octandionatul 4,6 (FOD). Astfel spus, complecșii Eu $(DPM)_3$, Eu $(FOD)_3$, $Pr(DPM)_3$ și $Pr(FOD)_3$ îndeplinesc cel mai bine compromisul dintre mărimea deplasărilor chimice induse, lărgirea semnelor și solubilibilitatea în solvenți organici. Deosebirea esențială dintre ionii de europiu și praseodiu este că primul induce deplasări paramagnetice, deci spre valori δ mari, iar al doilea induce deplasări diamagnetice, adică spre valori δ mici.

De notat că efectele de deplasare chimică indusă permit nu numai separarea semnalelor suprapuse, deci simplificarea analizei spectrale, ci și atribuirea corectă a semnalelor, deci stabilirea corelației spectru-structură.

Efectele de dublă RMN

Efectele principale de dublă RMN au fost prezentate în paragraful 2.2.1.5, aici făcîndu-se referiri la utilitatea lor în analiza spectrelor.

Decuplajul de spin, prin îndepărtarea scindărilor datorate nucleului sau nucleelor iradiate, permite simplificarea selectivă a spectrelor, în special a celor de ordinul întîi, unde semnalele sînt constituite din tranzițiile unui singur nucleu sau grup de nuclee echivalente. El poate fi utilizat și în spectrele de ordinul doi, dar numai între grupe de semnale pentru care este realizată condiția $|(\nu_i - \nu_j)/J_{ij}| \gg 1$. Astfel, într-un spectru ABX, iradierea semnalului nucleului X face ca partea AB a spectrului să devină un cuartet AB pur, dar iradierea, să zicem, a liniilor B nu duce la un spectru AX întrucît liniile B sînt „impurificate" cu tranziții ale nucleului A.

Efectele de iradiere slabă, cum sînt transferul de populații, efectele de INDOR și tickling, dînd informații asupra modului de conectare a tranzițiilor, sînt utile în determinarea semnelor relative a constantelor de cuplaj, în special din spectrele de ordinul întîi (a căror formă nu depinde de aceste semne).

Exemplu de stabilire a semnelor relative ale constantelor de cuplaj. Fie spectrul AMX reprezentat schematic în figura 2.19, unde sînt date și stările de spin pentru fiecare linie în două situații : (a) — cînd toate cuplajele sînt pozitive și (b) — cînd cuplajul J_{MX} este negativ.

Iradierea slabă pe frecvența unei linii, să zicem A_1 care corespunde la stările $\alpha\alpha$ pentru spinii MX, este de așteptat să afecteze, în ipoteza tuturor cuplajelor pozitive, liniile M_1 și M_3, care corespund la aceeași stare (α) a spinului X ca și linia A_1, și liniile X_1 și X_3, care corespund la aceeași stare (α) a spinului M ca și linia A_1. Dacă însă efectele iradierii pe A_1 se observă la liniile M_2 și M_4 și respectiv X_2 și X_4, atunci atribuirea stărilor de spin este incorectă, adică unul din cuplaje are semn negativ. În acest al doilea caz acordul dintre efectele iradierii și atribuirea stărilor de spin se realizează dacă se consideră că J_{MX} este negativ, adică atribuirea (b) din figura 2.19.

Este de precizat că efectele de dublă RMN permit numai determinarea semnelor relative ale constantelor de cuplaj, ele rămînînd aceleași la schimbarea semnelor tuturor constantelor de cuplaj.

Semnele absolute se pot determina prin compararea cu cuplaje la care se cunoaște semnul absolut, cum ar fi de exemplu cuplajele $^1J_{^{13}C,^1H}$,

care sînt pozitive. Determinarea semnelor absolute ale cuplajelor scalare se face de regulă cu ajutorul efectelor de dublă RMN în spectrele moleculelor orientate (solvite, de exemplu, în solvenţi nematici). Aceste spectre conţin scindări datorate atît cuplajelor scalare sau indirecte, cît şi cuplajelor dipolare sau directe, iar semnul absolut al cuplajului dipolar este acelaşi cu al produsului rapoartelor magnetomecanice ale nucleelor în interacţie.

Efectele schimbării solventului

În general, cu excepţia moleculelor flexibile şi cu moment electric dipolar nul, deplasările chimice sînt mult mai susceptibilela schimbarea solventului decît constantele de cuplaj. Rezultă că prin schimbarea solventului se pot modifica rapoartele $\Delta\nu/J$, deci forma spectrelor, ceea ce înseamnă, în anumite cazuri, facilitarea analizei acestora.

De regulă, schimbarea solventului este utilizată pentru îndepărtarea echivalenţelor accidentelor a nucleelor şi poate constitui o metodă de verificare a atribuirii liniilor spectrale mult mai ieftină decît, de exemplu, modificarea intensităţii cîmpului magnetic.

2.2.3. CORELAREA DEPLASĂRILOR CHIMICE CU STRUCTURA MOLECULARĂ ÎN COMPUŞI ORGANICI

Din punct de vedere al aplicaţiilor spectroscopiei de RMN de î.r. în analiza structurii moleculare, nucleele pot fi considerate ca antene sau sonde prin care se obţin direct sau indirect informaţii despre moleculă întrucît principalii parametri spectrali, deplasarea chimică şi constanta de cuplaj, depind de distribuţia densităţii electronice din jurul nucleelor şi, deci, pot furniza date asupra hibridizării, momentelor electrice dipolare şi susceptibilităţilor magnetice ale legăturilor chimice, şi chiar asupra stărilor de energie electronică. Deşi calcularea exactă a parametrilor spectrelor de RMN de î.r. nu este posibilă decît pentru cîteva molecule foarte simple, cantitatea extrem de mare de informaţii dobîndite experimental a permis să se stabilească factorii structurali de care depind aceşti parametri, şi, în consecinţă, să se poată prezice parametrii spectrali ai unui sistem molecular sau, invers, să se poată determina structura unui astfel de sistem cu ajutorul spectrelor de RMN.

Precizia în stabilirea parametrilor spectrali împreună cu regulile exacte care guvernează spectrele de RMN de î.r. (vezi subcapitolul precedent) permit, cu ajutorul unor corelaţii stabilite mai mult sau mai puţin empiric, identificarea moleculelor sau fragmentelor de molecule cu un grad înalt de certitudine.

În acest subcapitol se vor prezenta la început principalii factori structurali care determină deplasarea chimică, evidenţiindu-se apoi corelaţiile de bază stabilite între acest parametru spectral şi structura moleculară.

2.2.3.1. PRINCIPALELE EFECTE CARE DETERMINĂ DEPLASAREA CHIMICĂ

După cum s-a arătat în paragraful 2.2.1.2, deplasarea chimică a semnalelor de RMN îşi are originea în circulaţia indusă de cîmpul magnetic aplicat B_0 electronilor care înconjoară nucleul investigat. Această mişcare

produce la rîndul ei un cîmp magnetic secundar sau indus care la nucleu are sens opus cîmpului aplicat, deci un efect diamagnetic. Aceasta înseamnă că frecvenţa la care are loc absorbţia de RMN este mai mică decît frecvenţa de precesie Larmor caracteristică nucleului liber, diferenţa dintre cele două frecvenţe fiind proporţională cu cîmpul aplicat B_0 şi cu ecranarea pe care electronii o produc nucleului (relaţia (2.51)). Exprimată în unităţi relative, această diferenţă este chiar deplasarea chimică (relaţiile (2.52)). fiind evident că deplasarea chimică este determinată în exclusivitate de constanta de ecranare electronică a nucleelor.

Calculul constantei de ecranare electronică este posibil numai pentru atomii şi moleculele foarte simple, întrucît circulaţia electronilor în molecule mari este mult influenţată de prezenţa mai multor nuclee atomice. Din fericire, s-a dovedit că în cazul moleculelor mari (care de altfel, prezintă interes în aplicaţiile spectroscopiei de RMN de î.r.) se pot utiliza metode semiempirice. În acest sens Saika şi Slichter au propus scrierea constantei de ecranare ca o sumă de componente, unele locale care depind de distribuţia electronică din atomul care conţine nucleul considerat, şi altele care depind de atomii şi moleculele vecine. Deci

$$\sigma = \sigma_d(\text{local}) + \sigma_p(\text{local}) + \sigma_v + \sigma_a + \sigma_e + \sigma_s, \qquad (2.77)$$

unde σ_d (local) şi σ_p(local) sînt componentele diamagnetică şi respectiv paramagnetică ale constantei de ecranare a atomului de care aparţine nucleul considerat, σ_v este componenta datorată anizotropiei electronice din vecinătatea acestui atom, σ_a — componenta datorată circulaţiei induse electronilor grupelor aromatice, σ_e — componenta datorată cîmpului electric intramolecular, iar σ_s — suma componentelor care depind de solvent.

a. ECRANAREA LOCALĂ

În molecule, mişcarea indusă de cîmpul B_0 norului electronic din jurul nucleului considerat este parţial împiedicată datorită atracţiilor exercitate de celelalte nuclee. Din acest motiv se poate spune că ecranarea magnetică a unui nucleu are două componente locale o componentă pur diamagnetică asociată diamagnetismului Larmor al învelişului electronic şi o componentă paramagnetică care corespunde paramagnetismului Van Vleck de polarizare sau împiedicării circulaţiei Larmor a norului electronic de către celelalte nuclee din moleculă. De precizat că termenul de „paramagnetică" nu are sens în totalitate întrucît componenta paramagnetică a ecranării locale nu depinde de temperatură.

Primele calcule privind ecranarea locală au fost efectuate de către Lamb în cazul atomilor şi generalizate de către Ramsey în cazul moleculelor. Calculul lui Ramsey se bazează pe utilizarea teoriei perturbaţiilor în determinarea modificării produse de cîmpul magnetic B_0 în energia electronilor moleculei. Cum această modificare de energie δE este în principal energia de interacţie magnetică dintre momentul magnetic orbital μ_L şi cîmpul B_0, definirea constantei de ecranare magnetică locală σ(local) se face printr-o relaţie de tipul

$$\delta E = \sigma\,(\text{local}) \cdot \mu_L \cdot B_0, \qquad (2.78)$$

unde

$$\delta E = \langle 0|\mathrm{H}_2|0\rangle - \sum_{n\neq(0)} \frac{\langle 0|\mathrm{H}_1|n\rangle\langle n|\,\mathrm{H}_1|\,0\rangle}{E_n - E_0} \tag{2.79}$$

suma efectuîndu-se după toate stările excitate E_n, iar H_1 și H_2 fiind componentele hamiltonianului perturbației, adică

$$\mathrm{H}_1 + \mathrm{H}_2 = \frac{e}{m_e c} \sum_j \boldsymbol{A}_j \boldsymbol{P}_j + \frac{e^2}{2m_e c^2} \sum_j A_j^2, \tag{2.80}$$

în care $\boldsymbol{P}_j$ și $\boldsymbol{A}_j$ sînt impulsul electronului j și respectiv potențialul vector în locul unde se află acest electron.

Calculul energiei δE necesită însă cunoașterea energiilor și funcțiilor de undă pentru stările electronice excitate, ceea ce nu este posibil în prezent decît pentru molecula de hidrogen. O aproximație a formulei lui Ramsey pentru ecranarea locală se obține dacă toate energiile de excitare $E_n - E_0$ se înlocuiesc printr-o valoare medie ΔE iar elementele de matrice se calculează numai pentru starea fundamentală, cînd :

$$\sigma(\text{local}) = \sigma_d(\text{local}) + \sigma_p(\text{local}), \tag{2.81}$$

unde

$$\sigma_d(\text{local}) = \frac{\mu_0 e^2}{3m_e} \int_0^\infty \frac{\rho}{r}\,\mathrm{d}r \quad \text{și}$$

$$\sigma_p(\text{local}) = -\frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Delta E} \left\langle 0 \left| \sum_{j\neq k} \frac{1}{r_k^3} \frac{\partial^2}{\partial \Phi_j \Phi \partial_k} \right| 0 \right\rangle. \tag{2.82}$$

Aici r și Φ sînt coordonate într-un sistem avînd în origine nucleul considerat și axa Oz după direcția cîmpului B_0, iar ρ este densitatea electronică din coroana sferică de raze r și $r + \mathrm{d}r$. Chiar simplificată formula (2.81) este utilizabilă numai pentru molecule biatomice.

Componenta diamagnetică locală: σ_d (local)

Valorile calculate conform relației lui Ramsey pentru această componentă în cazul nucleelor ^{1}H, ^{13}C și ^{19}F din atomi liberi sînt 18 ppm, 261 ppm și respectiv 464 ppm. Se observă că ea crește odată cu numărul de ordine.

Contribuția componentei diamagnetice locale este importantă în general în cazul nucleelor ușoare, în special în cazul nucleelor de hidrogen. În compușii organici se constată o dependență puternică a ei de electronegativitatea atomilor și grupelor vecine. De exemplu, în cazul protonilor metil din molecule de tipul CH_3X deplasarea chimică se modifică după cum urmează :

Compusul	$Si(CH_3)_4$	H_3C-CH_3	CH_3I	CH_3Cl	$H_3C-O-CH_3$
δ(ppm	0,00	0,88	2,16	3,05	3,24

De altfel, în compuși de tipul $CH_3—CH_2—CH_2—X$ s-a propus ca electronegativitatea $E(X)$ a substituentului X să se estimeze conform relației următoare :

$$E(X) = 0{,}684(\delta_{CH_2X} - \delta_{CH_3}) + 1{,}78. \qquad (2.83)$$

Această corelație se bazează pe faptul că efectul inductiv al substituentului X afectează mult mai puțin ecranarea protonilor CH_3 în comparație cu protonii CH_2X datorită atenuării produse de atomii intermediari de carbon.

Componenta paramagnetică locală: $\sigma_p(local)$

Efectul acestei componente este de a reduce ecranarea diamagnetică locală. Ea este nulă în cazul distribuțiilor electronice sferice (deci pentru pături *S*) avînd o contribuție importantă în următoarele două situații :

— cînd electronii din vecinătatea nucleului considerat au distribuții asimetrice, de exemplu, de tip *p* sau *d*, și

— atunci cînd molecula are energii de excitare mici. Aceasta face ca ecranarea paramagnetică locală să fie dominantă la nuclee mai grele deoarece legăturile chimice ale atomilor acestora sînt mai asimetrice iar energiile de excitare sînt mici.

Dependența de asimetria distribuției electronice este ilustrată de exemplu în cazul nucleului ^{19}F prin faptul că molecula F_2, unde legătura chimică este covalentă și deci distribuția electronică este puternic asimetrică, absorbe la o frecvență cu 625 ppm mai mare decît molecula HF, unde legătura chimică este ionică și deci distribuția electronică în jurul nucleului de fluor este practică sferică. Conform formulei lui Ramsey, componenta paramagnetică este cu aprox. 2000 ppm mai mare în molecula F_2 decît în molecula HF, în timp ce componenta diamagnetică diferă cu numai 23 ppm.

Se poate explica de ce domeniul deplasărilor chimice pentru nucleul ^1H este mult mai restrîns (aproximativ 15 ppm cu cîteva excepții) decît domeniile pentru alte nuclee (cum ar fi 800 ppm pentru nucleul ^{19}F și 200 ppm petru nucleul ^{13}C). Cauzele sînt două : (1) numărul total de electroni din jurul unui proton este cel mai mic, comparativ cu celelalte nuclee, iar (2) energiile de excitare pentru atomul de hidrogen sînt mai mari decît pentru alte nuclee.

b. ECRANAREA DATORATĂ ANIZOTROPIEI MAGNETICE A GRUPELOR VECINE

Cîmpul magnetic B_0 induce momente magnetice tuturor electronilor din moleculă, indiferent dacă ei aparțin unui atom, unei legături sau sînt delocalizați. Acest paragraf se referă la modul cum momentul magnetic indus electronilor localizați dintr-o grupare *G* afectează cîmpul magnetic simțit de un nucleu N plasat în exteriorul orbitelor lor (fig. 2.20). Este evident că dacă gruparea are formă sferică, ca în cazul păturilor interne ale atomilor vecini, efectele din situațiile *(a)* și *(b)* de pe figura 2.20 vor fi egale în mărime dar de sensuri opuse, deci efectul mediu ar fi nul datorită agitației moleculelor. Cînd gruparea are însă o simetrie mai joasă,

efectul mediu este nenul întrucît cîmpul creat de dipolul magnetic indus μ_G este anizotrop.

Se poate arăta că expresia ecranării nucleului N datorită grupării vecine G de electroni este următoarea:

$$\sigma_v = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{3r^3} \sum_{i=x,y,z} \chi_i(1 - 3\cos^2\theta_i), \qquad (2.84)$$

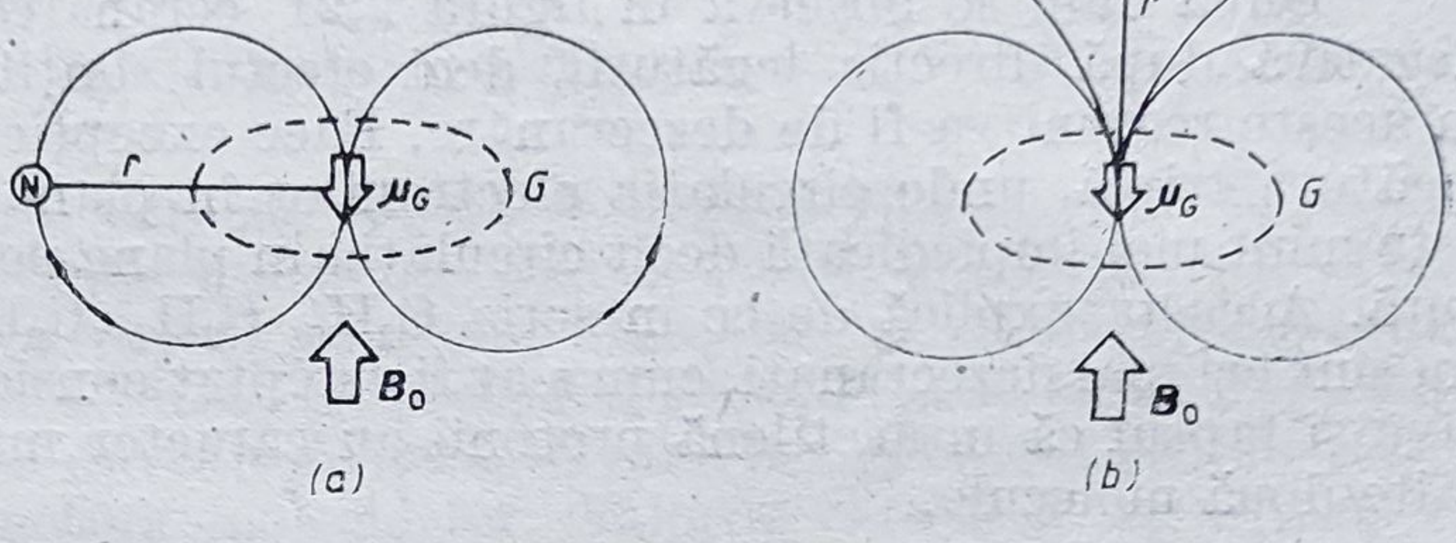


Fig. 2.20. — Cîmpul magnetic creat de momentul indus electronilor unei grupări G de electroni și efectele lui asupra unui nucleu exterior N: a — dezecranare dacă $\boldsymbol{r} \perp \boldsymbol{B}_0$ și b — ecranare cînd $\boldsymbol{r} \parallel \boldsymbol{B}_0$.

unde r este distanța dintre gruparea G și nucleul N, θ_i unghiul dintre $\boldsymbol{r}$ și axa $Oi (i = x, y, z)$, iar χ_i susceptibilitatea după aceeași axă. În cazul legăturilor chimice, cu notațiile $\chi_{\parallel}$, $\chi'_{\perp}$ și $\chi''_{\perp}$ pentru susceptibilitățile de-a lungul și respectiv perpendicular pe legătură, $\theta_{\parallel}$, $\theta'_{\perp}$ și $\theta''_{\perp}$ pentru unghiurile corespunzătoare acestor direcții, și utilizînd relația $\sum_i \cos^2\theta_i = 1$, expresia (2.84) devine

$$\sigma_v = \frac{1}{12\pi} \cdot \frac{1}{r^3} [(\chi_{\parallel} - \chi'_{\perp})(3\cos^2\theta'_{\perp} - 1) + (\chi_{\parallel} - \chi''_{\perp})(3\cos^2\theta''_{\perp} - 1)], \qquad (2.85)$$

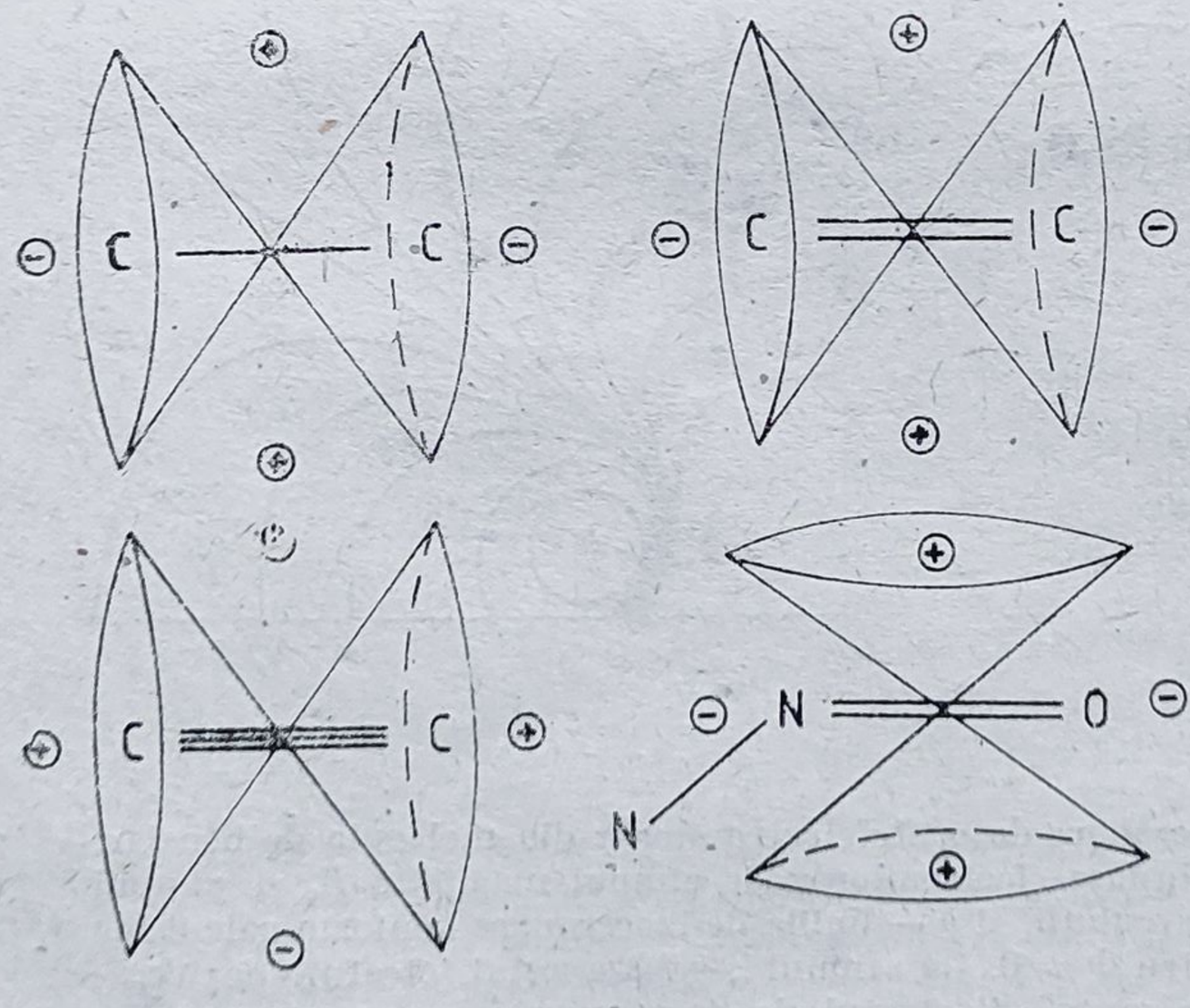


Fig. 2.21. — Conurile nodale de ecranare datorate anizotropiei magnetice a legăturilor chimice. Semnul „+” înseamnă efect de ecranare.

ceea ce arată că ecranarea σ_v poate fi reprezentată spațial printr-un con nodal (de secțiune eliptică în general) cu axa paralelă sau perpendiculară pe legătura chimică (fig. 2.21).

În cazul majorității legăturilor covalente (simple, duble și triple) gruparea electronică are simetrie axială, deci $\chi'_\perp = \chi''_\perp = \chi_\perp$. Conul nodal va avea secțiune circulară cu semiunghiul egal cu $\arccos(1/\sqrt{3}) = 54°44'$ întrucît expresia (2.85) ia forma următoare

$$\sigma_v = \frac{1}{12\pi} \cdot \frac{1}{r^3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(1 - 3\cos^2\theta), \qquad (2.86)$$

unde θ este unghiul dintre r și axa legăturii.

După cum se observă în figura 2.21 ecranarea σ_v este în general negativă după direcția legăturii, deci efectul simțit de nucleele situate în aceste regiuni va fi de dezecranare. Face excepție de la această regulă legătura triplă, unde circulația electronilor în plane paralele cu legătura este mult mai împiedicată decît circulația în plane perpendiculare pe legătură. Aceasta explică de ce în seria C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 protonii acetilenei nu sînt cei mai dezecranați, cum s-ar fi așteptat considerînd efectele inductive și faptul că în acetilenă protonii au caracter mai acid decît în celelalte două molecule.

c. ECRANAREA DATORATĂ CIRCULAȚIEI ELECTRONILOR DELOCALIZAȚI DIN CICLURI AROMATICE

Cînd electronii sînt delocalizați, circulația lor datorată cîmpului magnetic aplicat B_0 este puternic anizotropă. Sistemul aromatic cel mai simplu este molecula de benzen care cuprinde șase electroni π sau delocalizați. După cum se observă pe figura 2.22 *a*, circulația indusă acestor

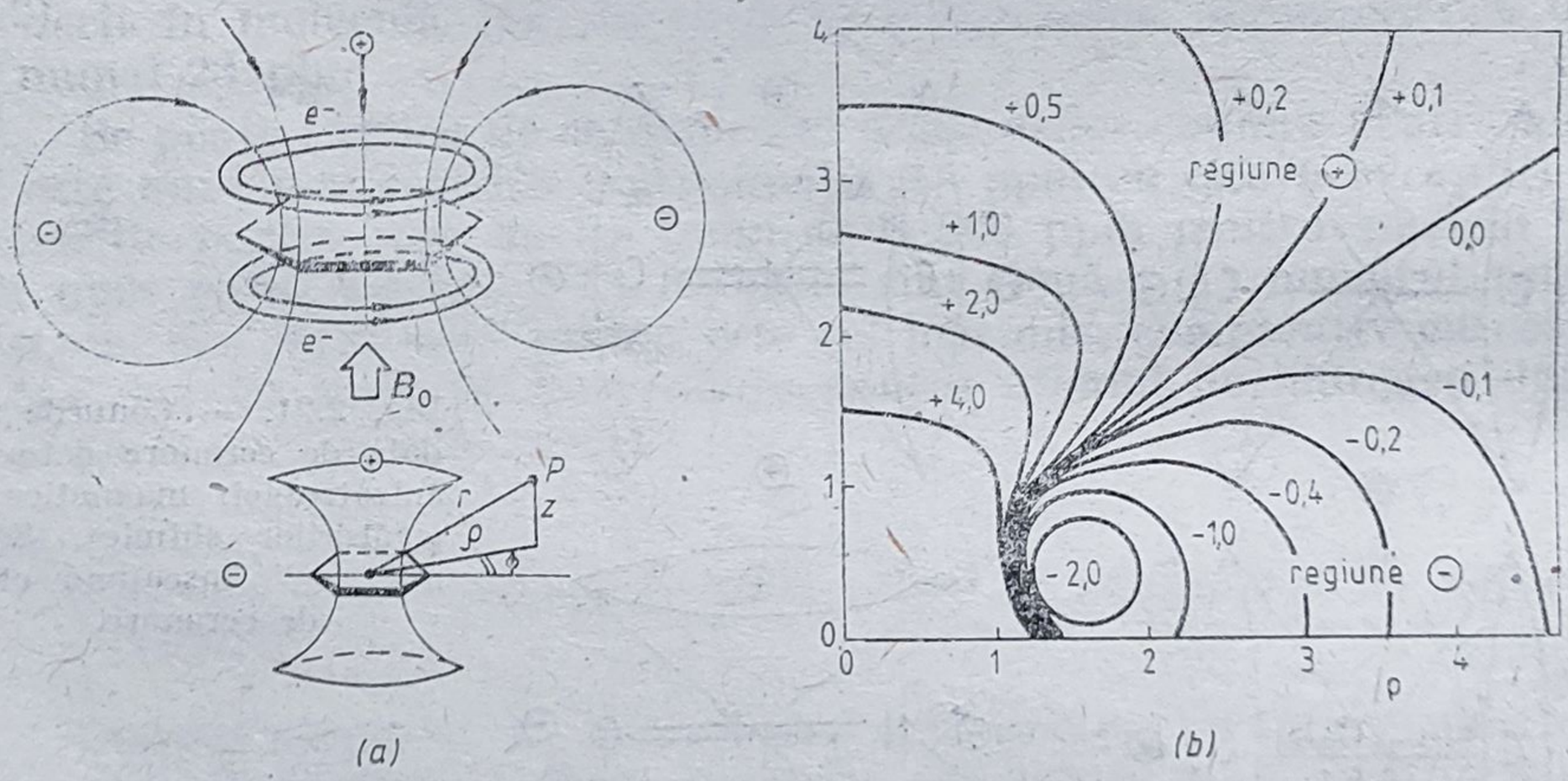


Fig. 2.22. — Efectele de ecranare datorate electronilor π din molecula de benzen: *a* — ilustrarea circulației induse electronilor π de cîmpul magnetic B_0 și cîmpul magnetic asociat acestei circulații, și *b* — liniile de izoecranare conform calculelor lui Johnson și Bovey pentru $\Phi = 0$. Cu semnul „+" s-a notat efectul de ecranare sau diamagnetic, iar cu „—" efectul de dezecranare sau paramagnetic. Coordonatele punctului P unde se calculează ecranarea, sînt explicate în figura *a*. ρ și Z sînt dați în unități egale cu raza ciclului benzenic, iar efectele de ecranare sînt exprimate în ppm.

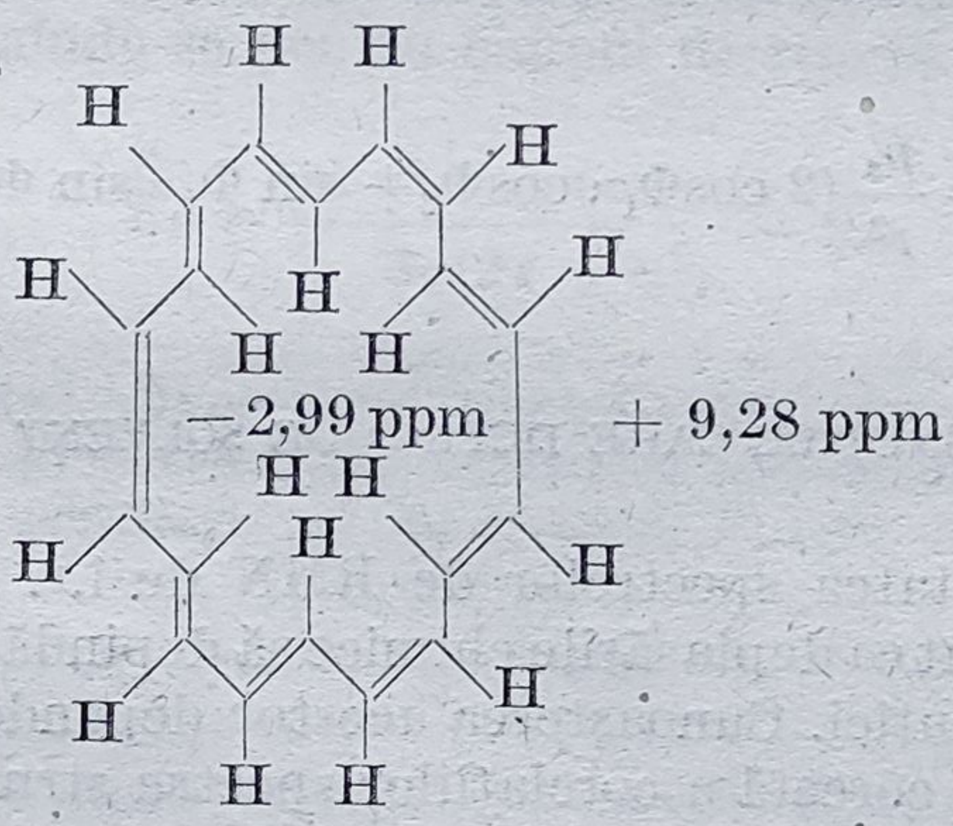
electroni de un cîmp magnetic perpendicular pe planul moleculei este practic liberă, nefiind împiedicată de nuclee. Cîmpul magnetic asociat acestei circulaţii conduce la efectele de ecranare şi dezecranare a căror distribuţie spaţială este dată în aceeaşi figură. Dacă cîmpul magnetic aplicat este paralel cu planul moleculei, circulaţia indusă electronilor π este neglijabilă, astfel că agitaţia termică duce la un efect mediu de ecranare în sensul celui care caracterizează cazul cîmpului perpendicular pe moleculă. Ca şi în cazul electronilor legăturilor chimice, suprafaţa care delimitează regiunile de ecranare şi dezecranare este un con circular cu unghiul corespunzător condiţiei clasice $1 - 3\cos^2\theta = 0$.

Expresia generală pentru ecranarea datorată electronilor π are forma

$$\sigma_a = A \cdot K(\rho, z, \Phi), \tag{2.87}$$

unde A este o constantă care de regulă se deduce empiric, iar $K(\rho,z,\Phi)$ este o funcţie care depinde numai de poziţia relativă a punctului unde se calculează efectul în raport cu ciclul aromatic. O primă estimare a ecranării σ_a a fost făcută printr-un procedeu semiclasic de către Johnson şi Bovey în 1958. Ea s-a dovedit deosebit de utilă în rezolvarea problemelor de regio,- şi stereostructura moleculelor. Valorile ecranării σ_a se găsesc sub formă de tabele sau grafice, familia de linii de izoecranare pentru $\Phi = 0$, fiind prezentată pentru ilustrare în figura 2.22 *b*.

Ca o exemplificare a efectelor de ecranare datorate electronilor π, se pot compara deplasările chimice caracteristice protonilor din molecula de anulenă, observîndu-se diferenţe foarte mari între protonii interni şi cei externi conturului moleculei



d. ECRANAREA MAGNETICĂ DATORATĂ CÎMPULUI ELECTRIC INTRAMOLECULAR

În molecule care conţin grupări puternic polare vor exista cîmpuri electrice care, evident, vor perturba distribuţia electronilor şi, deci, constantele de ecranare. S-a găsit că efectul de ecranare al unui dipol electric la un nucleu are expresia

$$\sigma_e = -AE_z - BE^2, \tag{2.88}$$

unde E este cîmpul electric creat de dipolul grupării la nucleul considerat, Oz este direcţia legăturii chimice din care face parte acest nucleu iar A şi B sînt constante care diferă de la nucleu la nucleu. Primul termen exprimă driftul electronilor de-a lungul direcţiei Oz iar termenul al doilea poate fi privit ca datorat unui efect paramagnetic local întrucît învelişul electronic al nucleului considerat va tinde să se deformeze sub acţiunea unui cîmp electric, deci să crească componenta σ_P(local) din expresia (2.77).

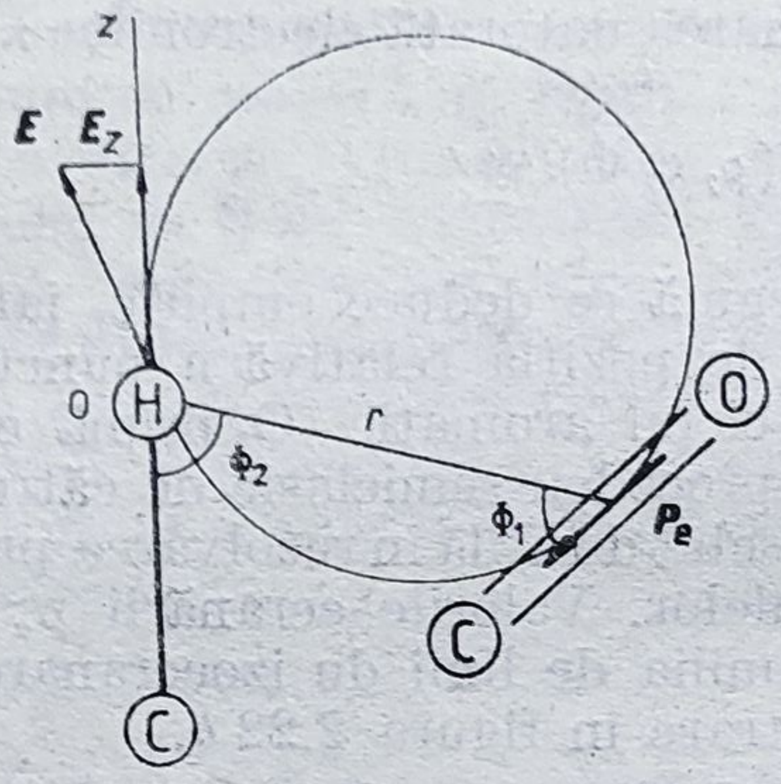


Fig. 2.23. — Cîmpul electric creat de dipolul electric $\boldsymbol{P}_e$ al unei legături carbonil la nucleul de hidrogen dintr-o legătură C—H.

În cazul protonilor este evident că predomină primul termen. Se poate arăta că, utilizînd expresia cîmpului electric creat de un dipol p_e şi cu notaţiile din figura 2.23, componenta E_z are expresia următoare

$$E_z = \frac{p_e}{r^3}(2\cos\Phi_1 \cdot \cos\Phi_2 + \sin\Phi_1 \cdot \sin\Phi_2) \qquad (2.89)$$

e. ECRANĂRI MAGNETICE CARE DEPIND DE SOLVENT

Întrucît majoritatea spectrelor de RMN de î.r. se obţin pe soluţii lichide, este de aşteptat ca deplasările chimice să depindă de natura solventului şi concentraţia soluţiei. Cunoaşterea acestor dependenţe este necesară atît pentru utilizarea corectă a corelaţiilor spectru structură, cît şi pentru analiza spectrelor.

Există trei categorii de efecte datorate solventului : efecte datorate polarităţii solventului (σ_s^p), efecte produse de anizotropia acestuia (σ_s^a) şi efecte legate de interacţiile de complexare (σ_s^c), deci

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^a + \sigma_s^c. \qquad (2.90)$$

Ar mai fi de precizat că o a patra categorie de efecte, anume dependenţa deplasărilor chimice de susceptibilitatea magnetică şi forma probei,

devine neglijabilă cînd substanța care dă semnalul de referință este o componentă a soluției sau cînd proba are formă sferică.

Efectele de ecranare datorate polarității solventului: σ_s^p

Aceste efecte intervin cînd molecula solventului este polară indiferent dacă molecula solvită este sau nu polară. Dacă molecula solvită este polară efectul este semnificativ numai dacă molecula solventului este polarizabilă.

Modelul teoretic care permite descrierea componentei σ_s^p este cel al cîmpului de reacție și anume: cînd molecula solvită este polară, de exemplu clorura de metil în figura 2.24, aceasta produce un cîmp electric

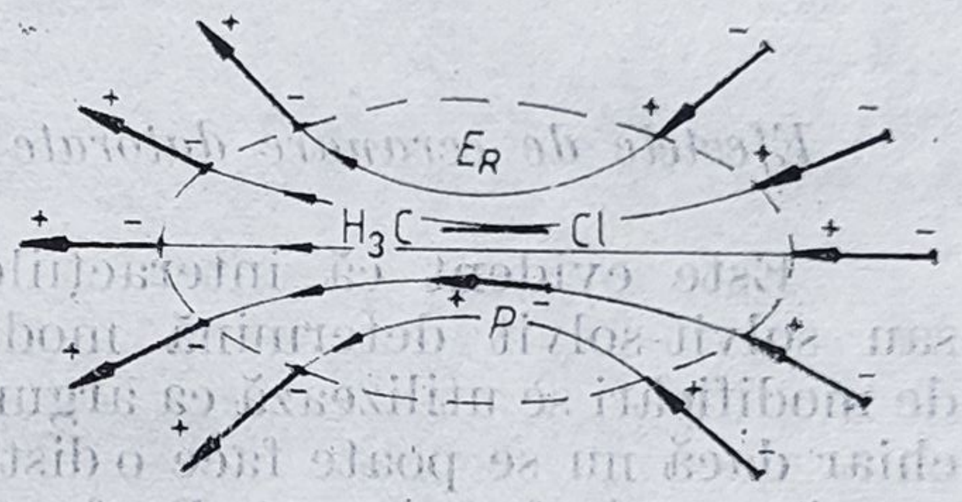


Fig. 2.24. — Efectele solventului polar: orientarea dipolilor solventului în jurul moleculei solvite (aici clorura de metil) și apariția cîmpului de reacție E_R care, la rîndul lui, crește driftul electronilor din molecula solvită, amplificînd efectul inductiv al grupelor electronegative (aici atomul de clor) din molecula solvită.

secundar E_R, care orientează moleculele solventului, de exemplu acetona, modificînd distribuția electronică din moleculele solvite. Conform modelului Onsager, molecula solvită este considerată un dipol electric punctual p situat în centrul cavității create de aceasta în solventul presupus omogen și polarizabil, obținîndu-se pentru cîmpul de reacție următoarea expresie

$$E_R = \frac{2(n^2-1)(\varepsilon-1)}{3\alpha(2\varepsilon+n^2)}\, p, \tag{2.91}$$

unde $\alpha = (n^2-1)/(n^2+2)$ este polarizabilitatea, n — indicele de refracție iar ε — constanta dielectrică caracteristică solventului. În cadrul acestui model dependența ecranării σ_s^p de cîmpul E_R este dată de relația

$$\sigma_s^p = b \cdot E_R \cdot \cos\theta, \tag{2.92}$$

unde θ este unghiul dintre cîmpul de reacție E_R și axa legăturii chimice din care face parte nucleul considerat.

Efectele de ecranare datorate anizotropiei solventului: σ_s^a

Aceste efecte sînt determinate în special de anizotropia magnetică $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ a solvenților. Ele sînt semnificative dacă forma moleculei solvite nu este eferică întrucît în aceste cazuri apare o orientare preferențială între moleculele solventului și substanței solvite.

Efectele anizotropiei solventului se utilizează pentru rezolvarea spectrelor. În acest sens cei mai indicați solvenți sînt benzenul, care produce deplasarea semnalelor spre frecvențe sau valori δ mai mici, și acetona

sau dimetilsulfoxidul, care produc deplasări ale semnalelor spre frecvențe sau valori δ mai mari. Aceste efecte de deplasare a semnalelor nucleelor moleculelor solvite se explică prin orientările preferențiale solvent-solvit și zonele de ecranare ale moleculelor de solvent (fig. 2.25).

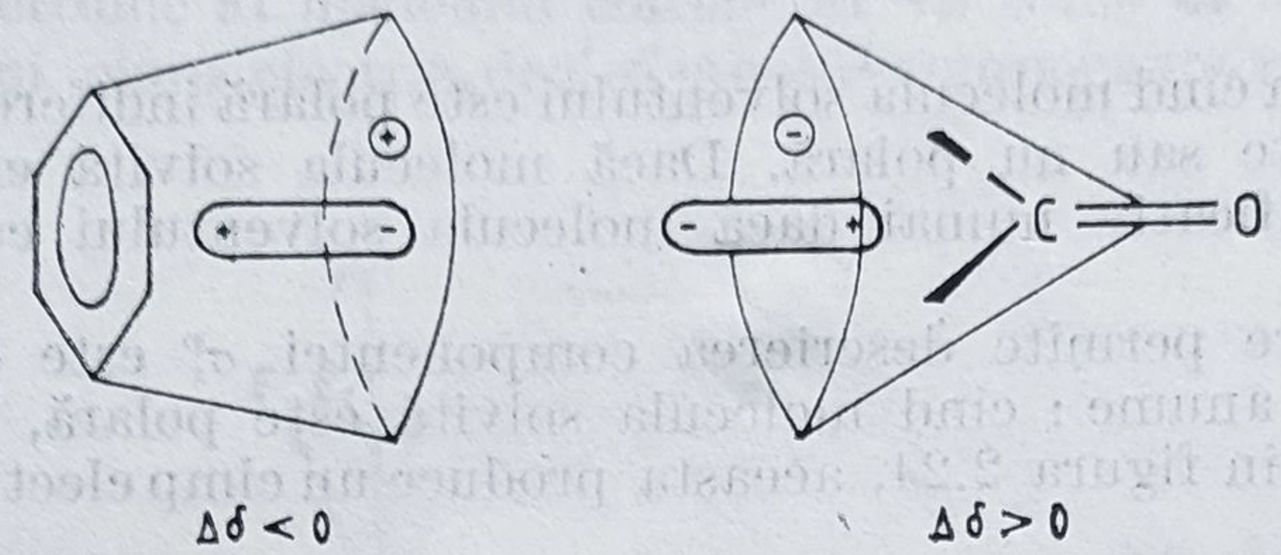


Fig. 2.25. — Orientarea preferențială dintre moleculele substanței solvite în benzen și acetonă și sensul modificării deplasărilor chimice.

Efectele de ecranare datorate interacțiilor solvent-solvit : σ_s^e

Este evident că interacțiile intermoleculare de tip solvent-solvit sau solvit-solvit determină modificări ale deplasărilor chimice. Astfel de modificări se utilizează ca argumente pentru existența acestor interacții chiar dacă nu se poate face o distincție netă între ele și orientările discutate în cazul efectelor σ_s^a. De fapt în ambele cazuri este vorba de asocieri intermoleculare, adică de complecși mai slabi sau mai tari.

Considerînd reacția de echilibru următoare

$$A + B \overset{k}{\leftrightarrow} A \ldots B,$$

prin care două molecule, A și B (ce pot fi și identice), dau complexul $A \ldots B$ cu constanta de echilibru k, dacă x, $1-x$ și 0 sînt molii inițiali ai speciilor A, B și $A \ldots B$ iar $x-X$, $1-x-X$ și X sînt molii la echilibru ai acelorași specii, expresiile constantei de echilibru și respectiv deplasării chimice pentru un nucleu sensibil la complexare (de exemplu din molecula A) sînt următoarele :

$$k = \frac{x(1-x)}{(x-X)(1-x-X)}, \tag{2.93}$$

$$\delta_{obs} = \frac{x-X}{x}\delta_A + \frac{X}{x}\delta_{A\ldots B}. \tag{2.94}$$

Presupunînd că δ_{obs} se măsoară în raport cu δ_A, din aceste expresii se găsește

$$\Delta\delta = \delta_{obs} - \delta_A = \frac{\delta_{A\ldots B}}{2x}\left[1 - \sqrt{4kx(x-1)/(k+1)}\right]. \tag{2.95}$$

Reprezentarea grafică a funcției $\Delta\delta = f(x)$ permite să se determine atît $\delta_{A\ldots B}$ cît și k. În plus, dacă se cunoaște dependența de temperatură a variației $\Delta\delta$, se poate determina funcția $k = k(T)$ și, din ea, variația entalpiei procesului de formare a complexului.

Două tipuri de complexări sînt importante : unul în care interacțiile sînt de tipul donor-acceptor, cînd specia $A \ldots B$ se numește complex cu transfer de sarcină, și celălalt în care interacțiile sînt de tipul legăturii de hidrogen.

Complexările prin legături de hidrogen au loc prin reacții de tipul

$$AH + B \leftrightarrow AH \ldots B, \tag{2.96}$$

unde B este un atom donor de electroni cum ar fi O, N, ..., iar atomul de hidrogen (H) aparține unei legături chimice labile, ca de exemplu OH, SH, NH, C≡CH, ... Legăturile de hidrogen pot fi atît inter- cît și intramoleculare, primele fiind de regulă mai slabe, deci ușor de desfăcut chiar de solvenții puțin sau deloc polari.

Caracteristic pentru complexările prin legături de hidrogen este faptul că totdeauna deplasarea chimică a protonului implicat este mai mare în complex decît în cazul moleculei necomplexate, adică $\delta_{AH\ldots B} > \delta_{AH}$. Explicația acestui fapt constă în efectele de anizotropie a grupei B care tind să separe nucleul de hidrogen de electronii legăturii AH, deci să reducă densitatea de electroni din jurul lui.

2.2.3.2. CORELAȚII EXPERIMENTALE ÎNTRE DEPLASĂRILE CHIMICE ȘI STRUCTURA MOLECULARĂ

Întrucît estimarea teoretică a deplasărilor chimice nu este încă posibilă, corelațiile deplasare chimică — structură moleculară sînt mai mult empirice. Cum însă se cunosc destul de bine factorii care influențează deplasarea chimică, prezicerea aproximativă a valorilor acestui parametru este posibilă pentru nucleele cel mai mult studiate prin metoda RMN de î.r.

a. DEPLASĂRILE CHIMICE PENTRU NUCLEUL ^1H ÎN COMPUȘI ORGANICI

Domeniul de deplasări chimice protonice este de aproximativ 15 ppm cu referința la TMS. În figura 2.26 sînt reprezentate domeniile de valori ale deplasărilor chimice pentru protonii principalelor grupe funcționale.

Conform datelor experimentale deplasările chimice pentru protoni respectă o serie de reguli, care de altfel concordă cu influența factorilor prezentați în paragraful precedent.

(1) Nucleele atomilor de hidrogen legați la atomi de carbon hibridizați sp^2 sînt mult mai ecranați decît nucleele legate la atomii de carbon hibridizați sp^2. Protonii atașați la atomii de carbon hibridizați sp au însă deplasări chimice de valori intermediare între cele ale protonilor atașați la atomi de carbon hibridizați sp^3 și sp^2.

(2) Protonii metil din compuși CH_3X sînt totdeauna mai ecranați decît protonii metilen din compuși RCH_2X care, la rîndul lor sînt mai ecranați decît protonii metin din compuși $R'R''CHX$, unde R, R', R'' sînt radicali alchilici iar X un substituient electronegativ.

(3) Într-un fragment de tipul $C_\gamma—C_\beta—C_\alpha—X$, valorile deplasărilor chimice pentru protonii atașați la atomii α, β și γ variază (crescînd) în limite de aproximativ 4 ppm, 1 ppm și respectiv 0,2 ppm cînd electronegativitatea substituientului organic X crește.

(4) Deși efectele substituienților asupra ecranării magnetice nu sînt aditive în general, deplasărilor chimice ale protonilor metilen de tipul $CH_2X_1X_2$ și chiar metin de tipul $CHX_1X_2X_3$ se pot prezice cu aproximație de $\pm 0{,}2$

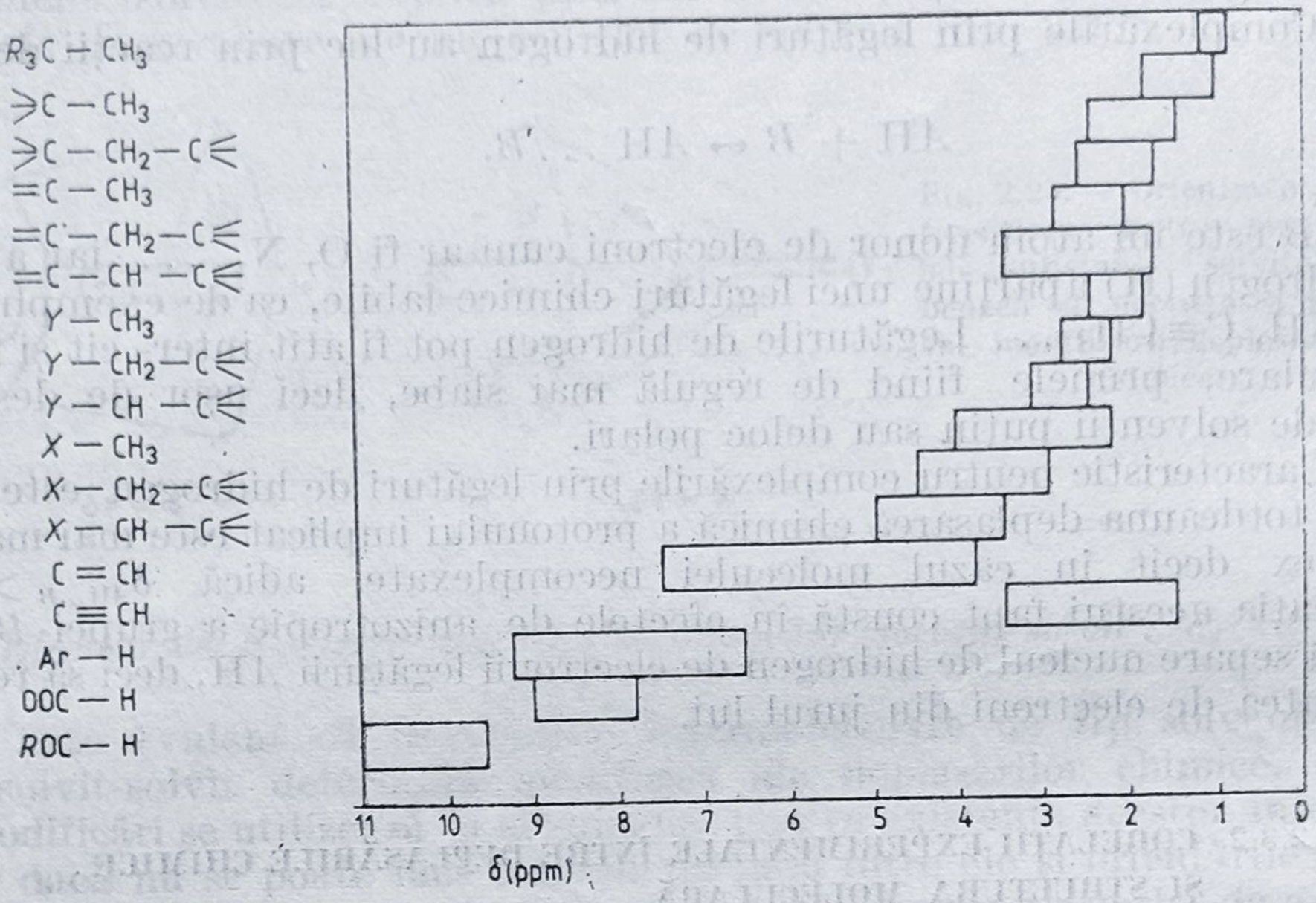


Fig. 2.26. — Domeniile de valori ale deplasărilor chimice pentru protoni care aparțin la compuși organici: $R = -H$ sau alchil; $Y = -SR$, $-NH_2$; $X = -OR$, $-NHCO$, $-OCOR$, halogeni.

ppm și respectiv $\pm 0{,}5$ ppm utilizînd relația empirică a lui Shoolery

$$\delta(\text{ppm}) = 0{,}23 + \sum a_{xi}, \tag{2.97}$$

unde $0{,}23 = \delta(CH_4)$ iar a_{x_i} sînt constante empirice.

(5) O relație empirică pentru prezicerea deplasărilor chimice la protoni olefinici este următoarea

$$\delta(HC=C) = 5{,}28 + (Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}) \tag{2.98}$$

unde primul termen reprezintă deplasarea chimică a protonilor din etilenă, iar termenii Z au fost deduși empiric pentru fiecare substituient organic de către Pascal, Meier și Simon.

(6) În cazul protonilor aromatici dintr-un ciclu benzenic substituit se utilizează relația următoare:

$$\delta(H-Ar) = 7{,}27 + (Z_{orto} + Z_{meta} + Z_{para}), \tag{2.99}$$

unde primul termen reprezintă deplasarea chimică pentru ciclul nesubstituit iar termenii Z au fost stabiliți empiric.

(7) Deplasările chimice pentru protonii grupelor OH, NH și SH sînt dependente de temperatură, solvent și concentrație, fiind influențate de fenomenele de schimb intermolecular, care produc medierea semnalelor (vezi paragraful 2.2.1.4) și de legătura de hidrogen, care deplasează sem-

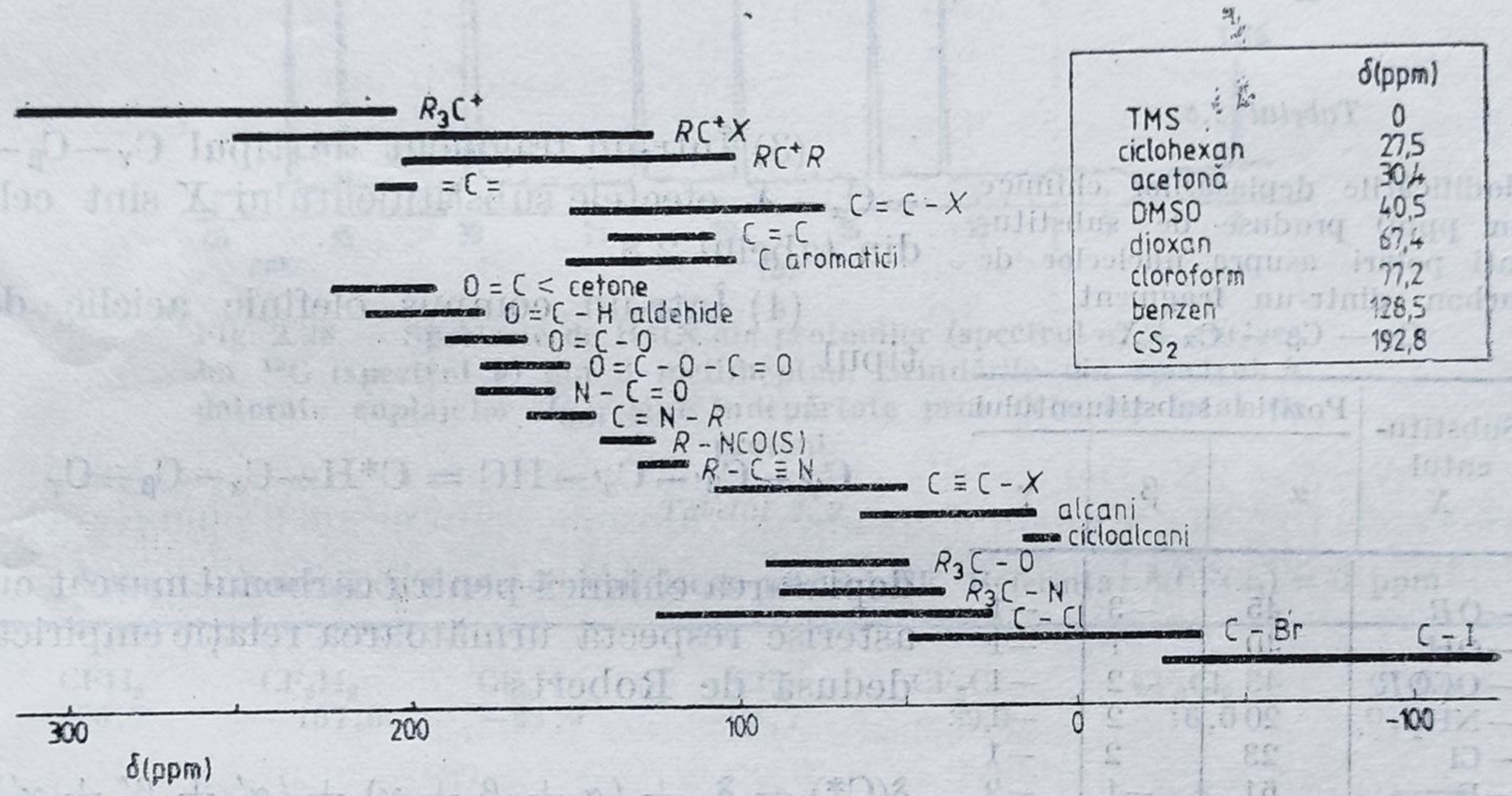
nalele respective spre cîmpuri magnetice mai mici (δ mai mare). Metoda utilizată pentru identificarea lor este deuterarea „in situ".

Valorile termenilor empirici din relațiile (2.97), (2.98) și (2.99) se găsesc tabelate în majoritatea monografiilor de specialitate.

b. DEPLASĂRILE CHIMICE PENTRU NUCLEELE ^{13}C ÎN COMPUȘI ORGANICI

Domeniul de deplasări chimice pentru nucleul ^{13}C în substanțe diamagnetice este de aproximativ 600 ppm, dar majoritatea compușilor organici se încadrează în 200 ppm cu referința la δ (TMS) = 0

Ecranarea magnetică a nucleelor de carbon este determinată în principal de componenta paramagnetică locală. În figura 2.27 sînt prezentate



	δ(ppm)
TMS	0
ciclohexan	27,5
acetonă	30,4
DMSO	40,5
dioxan	67,4
cloroform	77,2
benzen	128,5
CS_2	192,8

Fig. 2.27. — Domeniile de valori ale deplasării chimice pentru nucleul ^{13}C din diverse grupe și compuși organici.

deplasările chimice pentru principalele grupe funcționale organice. Ca și n cazul protonilor, dar cu mai multă precizie, deplasările chimice pentru nucleul ^{13}C respectă o serie de reguli.

(1) În funcție de hibridizare, deplasările chimice cresc în ordinea compuși saturați—compuși cu legătură triplă—compuși cu legătură dublă, inclusiv aromatici.

(2) În cazul hidrocarburilor saturate acilice și nesubstituite valorile chimice pot fi calculate cu o aproximație mai bună de $\pm 0{,}3$ ppm cu ajutorul relației lui Grant și Paul

$$\delta(C^k) = B_s + \sum_{m=2}^{4} D_m A_{sm} + \gamma_s N_{k_3} + \Delta_s N_{k_4}, \qquad (2.100)$$

unde N_{ki} este numărul de atomi de carbon aflați la o distanță de i legături față de atomul k, D_m numărul de atomi de carbon substituiți identic și aflați în poziția α față de atomul k, s — numărul de atomi legați direct de atomul k, iar constantele B_s, A_{sm}, γ_s și Δ_s sînt cele date în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7

Valorile constantelor de aditivitate pentru calculul deplasărilor chimice ale nucleului ^{13}C din hidrocarburi saturate aciclice și nesubstituite

Constanta	Valoarea (ppm)	Constanta	Valoarea (ppm)	Constanta	Valoarea (ppm)
B_1	6,80	A_{23}	16,70	γ_3	−2,07
A_{12}	9,56	A_{24}	21,43	B_4	27,77
A_{13}	17,83	γ_2	−2,69	A_{42}	2,26
A_{14}	25,48	Δ_2	0,25	A_{43}	3,96
γ_1	−2,99	B_3	23,46	A_{44}	7,35
Δ_1	0,49	A_{32}	6,60	γ_4	0,68
B_2	15,34	A_{33}	11,14		
A_{22}	9,75	A_{34}	14,70		

Tabelul 2.8

Modificările deplasărilor chimice (în ppm) produse de substituenți polari asupra nucleelor de carbon dintr-un fragment $C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - X$

Substituentul X	Poziția substituentului		
	α	β	γ
$-OR$	45	−3	−1
$-OH$	40	1	−1
$-OCOR$	43	−2	−1
$-NH_2$	20	2	−1
$-Cl$	23	2	−1
$-F$	61	−1	−2
$-COX$	15	−5	0
$-COOR$	10	−1	−1
$-COOH$	12	−3	−1
$-CN$	−2	−1	−1

(3) Într-un fragment de tipul $C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - X$ efectele substituientului X sînt cele din tabelul 2.8.

(4) Într-un compus olefinic aciclic de tipul

$$C_{\gamma'} - C_{\beta'} - C_{\alpha'} - HC = C^*H - C_\alpha - C_\beta - C_\gamma$$

deplasarea chimică pentru carbonul marcat cu asterisc respectă următoarea relație empirică dedusă de Roberts

$$\delta(C^*) = \delta_0 + (\alpha + \beta + \gamma) + (\alpha' + \beta' + \gamma'), \tag{2.101}$$

unde $\delta_0 = 123{,}3$ ppm este deplasarea chimică pentru etilenă iar termenii α, β, γ, α', β', γ' au valorile 10,6; 7,2; −1,5; −7,9; −1,8 și respectiv 1,5 ppm.

Caracteristica principală a nucleului ^{13}C este că deplasarea lui chimică, fiind puternic afectată de grupele vecine, permite decelarea grupelor funcționale cu mai multă certitudine decît spectrele protonilor. Pentru exemplificare, în figura 2.28 se prezintă spectrele de RMN pentru nucleele ^1H și ^{13}C din 3-metilheptan.

c. DEPLASĂRI CHIMICE PENTRU ALTE NUCLEE

Nucleul ^{19}F. Domeniul de deplasări chimice în substanțe diamagnetice este de aproape 1000 ppm, dar compușii organici se încadrează în 600 ppm. Originea deplasărilor îl constituie semnalul moleculei $CFCl_3$. Tabelul 2.9 cuprinde valorile deplasărilor chimice pentru cîțiva compuși fluorurați.

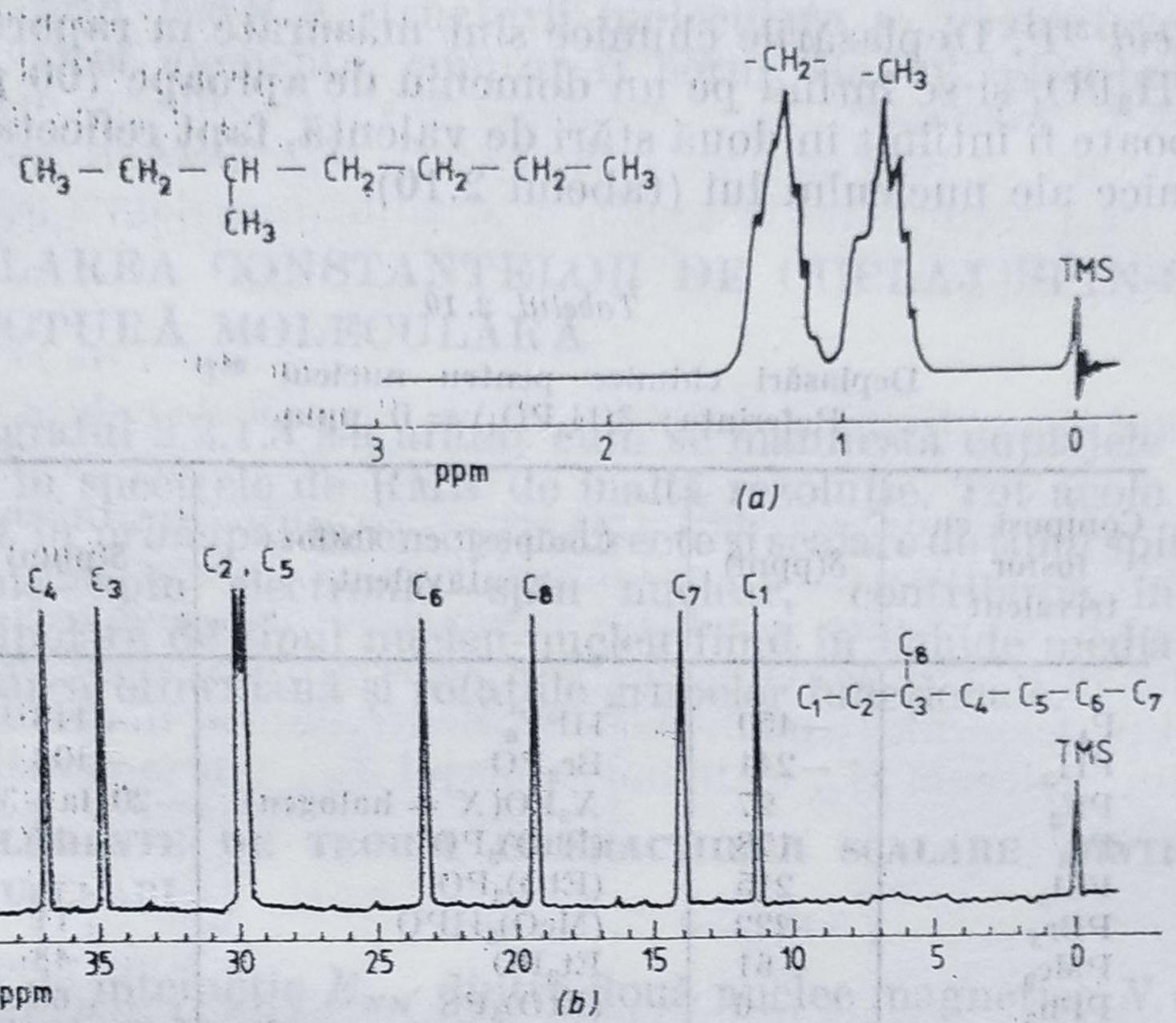
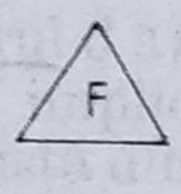
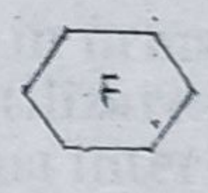


Fig. 2.28. — Spectrele de RMN ale protonilor (spectrul *a*) și nucleelor ^{13}C (spectrul *b*) din 3 metilheptan. Scindările din spectrul *b* datorate cuplajelor $J_{C,H}$ sînt îndepărtate prin decuplaj total de protoni.

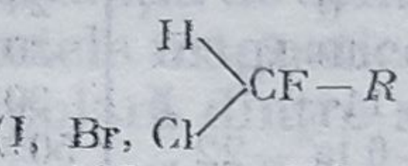
Tabelul 2. 9

Valori și domenii de deplasări chimice la nucleul ^{19}F. Referința: $\delta(CFCl_3) = 0$ ppm

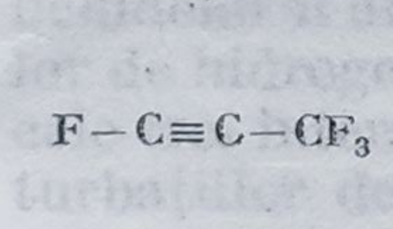
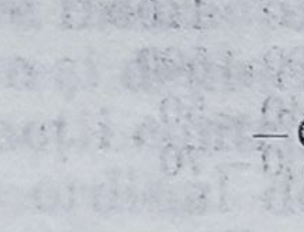
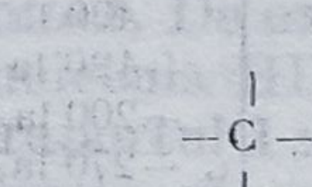
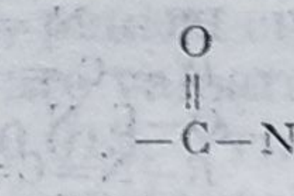
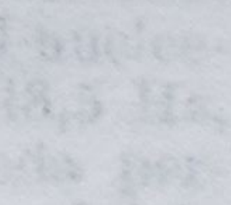
CFH_3	CF_2H_2	CF_3H	CF_4	CF_3Cl	CF_2Cl_2	$CFCl_3$
−286,7	−157,6	−94,9	−76,7	−39,9	−16,0	0,0

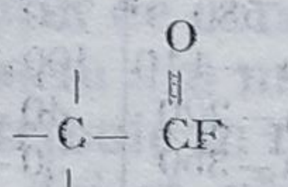
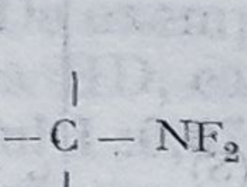
$CF_2 - R, X$ — $R - CF_2 - X$ — $-(CF_2)_n-$  

−55 la −90 — −70 la −130 — −120 la −130 — −159 — −133,5

$R'R''-\underset{|}{CF}-R$ —  — $=CF_2$

−185 la −220 — −120 la −170 — −30 la −90

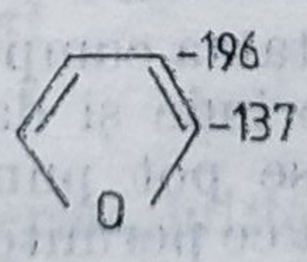
    

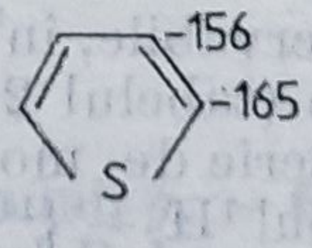
$F-C\equiv C-CF_3$ —  —  —

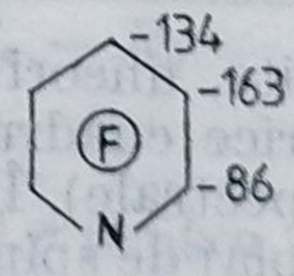
−203 −51 — −20 la +5 — +13 — +30 la +40

$F_2N-OCOF$ — F_2 — UF_6

+110 −40 — +422,9 — +753







Nucleul ^{31}P. Deplasările chimice sînt măsurate în raport cu semnalul moleculei H_3PO_4 și se întind pe un domeniu de aproape 700 ppm. Atomul de fosfor poate fi întîlnit în două stări de valență, fapt reflectat și în deplasările chimice ale nucleului lui (tabelul 2.10).

Tabelul 2.10

Deplasări chimice pentru nucleul ^{31}P
Referința: $\delta(H_3PO_4) = 0$ ppm

Compuși cu fosfor trivalent	δ(ppm)	Compuși cu fosfor pentavalent	δ(ppm)
P_4	−450	HPF_6	−118
PH_3	−241	Br_3PO	−103
PF_3	97	X_3PO (X = halogen)	−20 la +30
PI_3	178	$(PhO)_3PO$	−17
PCl_3	215	$(EtO)_3PO$	−1
PBr_3	222	$(MeO)_2HPO$	11
PMe_3	−61	Et_3PO	48
PPh_3	−6	$(EtO)_3PS$	68
$P(OPh)_3$	127	$(EtS)_3PS$	93
$P(OMe)_3$	141	$EtCl_2PS$	94
$PMeCl_2$	191		

Nucleul ^{14}N. Deplasările chimice sînt măsurate în raport cu semnalul moleculei CH_3NO_3 și au un domeniu de valori de aproape 1000 ppm (tabelul 2.11). Întrucît spinul nuclear este egal cu unu ($I=1$), semnalele nucleului ^{14}N.

Tabelul 2.11

Deplasări chimice caracteristice nucleului ^{14}N
Referința: $\delta(CH_3NO_3) \simeq \delta(NO_3^-) = 0$ ppm

Compusul	δ(ppm)	Lărgimea liniei (Hz)
CH_3NO_2	0	24
RCH_2NO_2	10 la 30	30−60
$RCH(NO_2)_2$	−11	30−35
$PhNO_2$	−6 la −22	50−150
$O(N)-{}^*N=O$	155 (188)	355 (265)
$Ph-N=O$	490 la 580	750−1100
$R-C=N$	−120 la −140	100−500
$O-C\ N$	−200 la −220	40−50
$R-N=C=O(S)$	−270 la −350	30−70
$R-CO(S)-NH_2$	−230 la −280	
$R-NH_2$, $RR'NH$, $RR'R''N$	−320 la −370	40−60
NH_4^+	−354	5
$Ph-NH_2$	−320 la −330	50−150

sînt mult lărgite, uneori neobservabile, în majoritatea compușilor datorită relaxării electrice cuadrupolare (tabelul 2.11 cuprinde și date asupra lărgimii liniilor spectrale). Într-o serie de molecule se pot pune în evidență efecte de decuplaj de spin de tipul $^1H - \{^{14}N\}$ ceea ce permite să se măsoare indirect frecvența de RMN a nucleului iradiat ^{14}N.

Studiul prin RMN a structurii moleculare se poate face și urmărind nucleele altor elemente, cum ar fi borul, staniul, plumbul, cobaltul și clorul.

2.2.4. CORELAREA CONSTANTELOR DE CUPLAJ SPIN-SPIN CU STRUCTURĂ MOLECULARĂ

În paragraful 2.2.1.3 s-a arătat cum se manifestă cuplajele spin-spin internucleare în spectrele de RMN de înaltă rezoluție. Tot acolo s-a explicat că ele sînt în principal interacții indirecte și scalare de tipul spin nuclear-spin electronic—spin electronic—spin nuclear, contribuția interacțiilor directe sau dipolare de tipul nucleu-nucleu fiind în lichide mediată la zero de către mișcarea browniană și rotațiile grupelor funcționale.

2.2.4.1. ELEMENTE DE TEORIA INTERACȚIILOR SCALARE DINTRE SPINII NUCLEARI

Energia de interacție $E_{NN'}$ dintre două nuclee magnetice N și N' care aparțin aceleiași molecule are expresia :

$$E_{NN'} = h\boldsymbol{I}_N\boldsymbol{J}_{NN'}\boldsymbol{I}_{N'} + h\,J_{NN'}\,\boldsymbol{I}_N\boldsymbol{I}_{N'}, \tag{2.102}$$

unde $\boldsymbol{J}_{NN'}$ este un tensor de ordinul doi. În lichide, datorită ciocnirilor dintre molecule și rotațiilor în jurul legăturilor chimice simple, media acestui tensor este zero, astfel că

$$E_{NN'} = 3h\,J_{NN'}\boldsymbol{I}_N\boldsymbol{I}_{N'}, \tag{2.103}$$

unde $J_{NN'}$ este așa-numita constantă de cuplaj, iar factorul 3 apare în urma medierii după toate direcțiile. Calculul acestei energii implică utilizarea teoriei perturbațiilor de ordinul doi, unde perturbația constă din suma interacțiilor dintre electroni și cele două nuclee. Principalele interacții de acest fel sînt următoarele : interacția de contact dintre spinii nucleari și electronici, interacția dintre momentele magnetice nucleare și mișcarea orbitală a electronilor și interacția dipolară dintre spinii electronilor și nucleelor.

Se demonstrează teoretic că aportul principal în energia $E_{NN'}$ în cazul lichidelor îl are interacția de contact. De exemplu, pentru cuplajul nucleelor de hidrogen și deuteriu din molecula HD, care are valoarea de 43,5 Hz, cele trei interacții contribuie în raportul 1 :0,075 :0,013. Prin metoda perturbațiilor de ordinul doi se găsește că expresia constantei de cuplaj în aproximația interacțiilor de contact este următoarea

$$J_{NN'} = -\frac{2h}{27\pi^2}(\mu_0 g_S \mu_B)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_e \delta(r_{eN})\,\mathbf{S}_e | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \sum_{e'} \delta(r_{e'N'})\mathbf{S}_{e'} | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0}, \tag{2.104}$$

unde μ_0 este permeabilitatea vidului, g_s — factorul g pentru spinul electronic, deci $g_s = 2$, μ_B — magnetonul Bohr — Procopiu, γ_N, $\gamma_{N'}$, — rapoartele

magnetomecanice ale nucleelor N, N', S_e — operatorul spinului electronului e, $\delta(r_{eN})$ — funcţia Dirac, iar Ψ_0, E_0 şi Ψ_n, E_n sînt funcţiile de undă şi energiile stării fundamentale şi respectiv stării excitate n. Evident că utilizarea expresiei (2.104) necesită cunoaşterea funcţiilor de undă şi energiile moleculei, deci recurgerea la teoria orbitalilor moleculari şi/sau la teoria legăturii de valenţă.

Efectul rapoartelor magnetomecanice şi constantele reduse de cuplaj

Expresiile constantei de cuplaj atît în aproximaţia contribuţiei de contact (relaţia (2.104)) cît şi considerînd toate cele trei interacţii electron-nucleu conţin ca factor produsul rapoartelor magnetomecanice a celor două nuclee în interacţie. O aplicaţie a acestei proprietăţi constă în determinarea cuplajelor dintre nucleele echivalente, cum ar fi, de exemplu, cuplajul $J_{H,H}$ din molecula H_2, utilizînd cuplajul $J_{H,D}$ din molecula HD şi egalitatea următoare

$$J_{H,H}/J_{H,D} = \gamma_H/\gamma_D = 6{,}515.$$

Tot legat de această proprietate, s-a propus ca atunci cînd se compară constantele de cuplaj dintre nuclee de specii diferite să se utilizeze aşa-zisele constante reduse de cuplaj, care se noteaza cu K şi se definesc astfel

$$K_{NN'} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{J_{NN'}}{\gamma_N \gamma_{N'}}, \qquad (2.105)$$

unde rapoartele magnetomecanice intră cu valorile lor algebrice.

De asemenea, cînd se compară constante de cuplaj pentru diferite molecule este util ca aceste cuplaje să se clasifice după numărul legăturilor chimice care separă nucleele considerate. Acest număr se menţionează ca un indice la simbolul J astfel : ${}^1J$ pentru nuclee legate direct, ${}^2J$ pentru nuclee separate prin două legături, ${}^3J$ pentru nuclee separate prin trei legături ş.a.m.d. Cuplajele ${}^2J$ şi ${}^3J$ mai sînt cunoscute şi sub denumirea de cuplaje geminale şi, respectiv, vicinale.

2.2.4.2. CONSTANTELE DE CUPLAJ DINTRE NUCLEE LEGATE DIRECT, ${}^1J$

Cuplajele directe între heteronuclee. În tabelul 2.12 se prezintă un set selectat de cuplaje ${}^1J$ între heteronuclee. Compararea lor este indicat să se facă considerînd valorile cuplajelor reduse. O observaţie generală este că valorile constantelor reduse de cuplaj cresc odată cu numerele atomice ale atomilor de care aparţin aceste nuclee. Această regulă este respectată în special de cuplajele de tipul ${}^1J({}^1H - X)$, pentru care de altfel s-a stabilit şi teoretic că $\sqrt{{}^1K_{HX}}$ este proporţional cu Z_X. Se mai observă că majoritatea excepţiilor de la această regulă au loc pentru constantele reduse de semn negativ.

Caracteristicile cuplajelor ${}^1J({}^{13}C - {}^1H)$. Aceste cuplaje sînt probabil cele mai interesante cuplaje heteronucleare în sensul corelării valorilor lor cu structura moleculară întrucît atît hibridizarea cît şi electronegativitatea substituienţilor atomului de carbon au efecte bine definite (tabelul 2.13).

Se observă în primul rînd o creștere considerabilă a cuplajului $^1J_{C,H}$ cu caracterul *s* al legăturii carbon-hidrogen : 125 Hz în CH4, 157 Hz în $H_2C = CH_2$ și 249 Hz în $HC \equiv CH$. Această proprietate este utilizată în relația următoare

$$^1J_{C,H} = J_0 \cdot a_{CH}^2, \qquad (2.106)$$

Tabelul 2.12

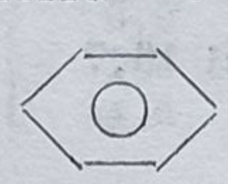
Cuplaje directe ^1J între heteronuclee

Tipul cuplajului	^1I (Hz)	$^1K(cm^{-3})$	Molecula
$^1H-^1H$	+278	+23	HD
$^1H-^{13}C$	+125	+41	CH_4
$^1H-^{14}N$	+43,5	+50	NH_4^+
$^1H-^{15}N$	− 61	+50	NH_4^+
$^1H-^{19}F$	−521	−46	HF
$^1H-^{29}Si$	−202	+84	SiH_4
$^1H-^{31}P$	+192	+39	Me_2PH
$^1H-^{119}Sn$	−1744	+387	Me_3SnH
$^1H-^{207}Pb$	+2379	+941	Me_3PbH
$^{13}C-^{13}C$	+ 35	+46	H_3CCH_3
$^{13}C-^{15}N$	−17,5	+57	MeCN
$^{13}C-^{19}F$	−257	−90	CF_4
$^{13}C-^{29}Si$	− 52	+86	$SiMe_4$
$^{13}C-^{31}P$	− 14	−11	PMe_3
$^{19}F-^{14}N$	155	176	NF_3
$^{19}F-^{29}Si$	274	113	Me_3SiF
$^{19}F-^{31}P$	905	183	PhPF
$^{31}P-^{15}N$	52,6	105	$(CF_3)_2PNH_2$

$Me \equiv CH_3$, $Ph \equiv C_6H_5$

Tabelul 2.13

Cuplaje directe $^1J(^{12}C-^1H)$ (în Hz)

Carbon sp^3		Carbon sp^2		Carbon *sp*	
$CH_3 - X$	*J*	$-HC=$	*J*	$HC \equiv C - X$	*J*
$-AlR_3$	113	$H_2C=CH_2$	157	$-SiMe_3$	236
$-SiR_3$	118	$XHC=$	160—200	$-H$	249
$-CR_3$	124	$H_2C=O$	171	$-Ph$	252
$-H$	125	$XHC=O$	177—207	$-SPh$	256
$-NR_3$	131			$-NPh_2$	259
$-C\equiv$	132—136		159	$-OPh$	269
$-OH$	141				
$-Hal$	149—152				

unde $J_0 = 500$ Hz, pentru determinarea caracterului *s* al legăturilor C—H definit prin parametrul a_{CH}. Acest parametru reprezintă procentul de orbital *s* din orbitalul hibridizat al legăturii C—H, considerată ca o suprapunere de orbitali *s* și *p*. Relația (2.106) a fost argumentată și teoretic de People și Santry care, în aproximația energiei medii de excitare $E_n - E_0 = \Delta E$ stabilesc relația

$$^1J_{NN'} = k \frac{\gamma_N \gamma_{N'}}{\Delta E} \Phi_{SN}^2(0) \cdot \Phi_{SN'}^2(0) \cdot a_N^2 \cdot a_{N'}^2, \qquad (2.107)$$

unde $\Phi^2_{SN}(0)=\langle\Psi_0|\delta(r_{eN})|\Psi_0\rangle$ și $\Phi^2_{SN'}(0=)\langle\Psi_0|\delta(r_{eN'})|\Psi_0\rangle$ reprezintă densitățile de electroni s din vecinătatea nucleelor N și respectiv N', iar a^2_N și $a^2_{N'}$ sînt caracterele s ale legăturilor atomilor respectivi. (Pentru hidrogen $a^2_{N'}=1$). Pe de altă parte, pe baza aditivității efectelor datorate caracterelor s ale legăturilor, s-a stabilit următoarea relație empirică :

$$^1J_{C,H}(CHXYZ) = J_{C,H}(CH_4) + \Delta_X + \Delta_Y + \Delta_Z, \qquad (2.108)$$

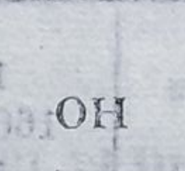
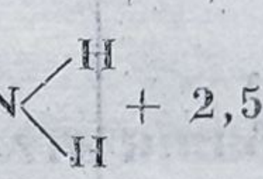
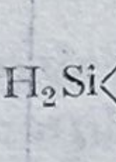
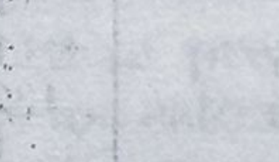
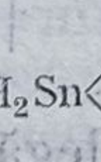
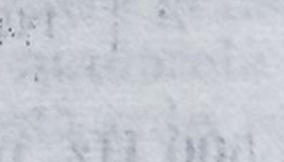
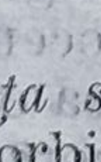
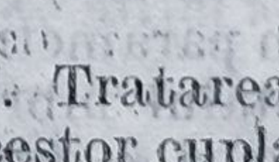
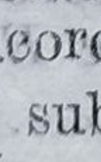
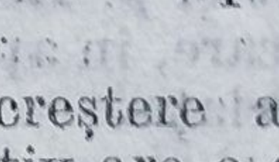
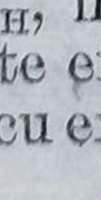
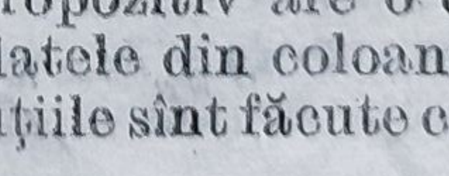
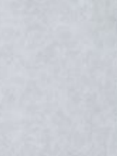
unde $\Delta_X = J_{C,H}(CH_3X) - J_{C,H}(CH_4)$ ș.a.m.d.

2.2.4.3. CONSTANTELE DE CUPLAJ DINTRE NUCLEE GEMINALE ^2J

Referirile din acest paragraf se vor face numai la cuplajele geminale dintre protoni întrucît acestea sînt cele mai răspîndite și studiate. Conform tabelului 2.14 domeniul lor de valori este de la -15 Hz la $+42$ Hz.

Tabelul 2.14.

Cuplaje geminale $^2J_{H,H}$ (în Hz)

					
	−12,4	Cl, Cl	7,5		+ 2,5
	−10,3	Me, OR	9,3		16,5
	−13,2	Me, OSO	10,1		+42
	7,2	*R*, Cl	11,1		− 1,5
	13,7	*R*, OH	11		+ 2,5
	+2,7	CN, COOR	18,7		
	+15,3	CN, CN	20,4		

Influența substituenților în cuplajele $H-C-H$. Tratarea teoretică prin metoda orbitalilor moleculari conduce în cazul acestor cuplaje la două concluzii concordante cu datele experimentale.

(1) Un substituent electronegativ produce o creștere algebrică a cuplajului $^2J_{H,H}$, în timp ce un substituent electropozitiv are o contribuție negativă. Aceste efecte sînt în concordanță cu datele din coloana a doua a tabelului 2.14, cu excepția cazurilor unde substituțiile sînt făcute cu halogeni.

(2) Vecinătățile cu electroni π descresc în sens algebric cuplajele $^2J_{H,H}$. De altfel, teoretic se prezice că efectul legăturilor π vecine trebuie să fie dependent de orientarea acestor legături în raport cu grupa metilen considerată. Prin metoda mezomeriei s-a găsit că în sisteme de tipul $-H_2C-C=X$ (X=C, O, N) contribuția sistemului π la cuplajul J_{HCH} se poate exprima prin relația

$$^2J^{\pi}_{H,H'} = -C\cos^2\Phi \cdot \cos^2\Phi', \qquad (2.109)$$

unde Φ și Φ' sînt unghiurile dintre axa orbitalului π și direcțiile legăturilor C—H și C—H'. Această relație este destul de bine confirmată experimental.

2.2.4.4. CONSTANTELE DE CUPLAJ DINTRE NUCLEELE VICINALE ^3J

Ca și în cazul cuplajelor ^2J, cuplajele ^3J cele mai numeroase sînt de tip interprotonic. Despre acestea există suficiente date experimentale pentru a le corela cu structura moleculară. Două tipuri de cuplaje $^3J_{H,H}$ sînt mai des întîlnite, cuplajele H—C—C—H și cuplajele H—C = C—H. Cuplajele J_{HC-CH} sînt în general pozitive și variază între −0,3 și +14 Hz, în timp ce cuplajele $^3J_{HC=CH}$, de asemenea, pozitive, variază între −2 și +12Hz pentru forma *cis*, și între +9,5 și +19 Hz pentru forma *trans* (tabelul 2.15).

Tabelul 2.15

Cuplajele $^3J_{H,H}$ (în Hz) în etani și olefine

H_3C-CH_2X		$H_2C=CHX$		$XHC=CHY$		
X	J	J_{trans}	J_{cis}	X, Y	J_{trans}	J_{cis}
Li	8,9	23,9	19,3	F, F	9,5	−2,0
H	8,0	19,1	11,5	Cl, OEt	—	6,0
CH_2R	7,5	16,8	10,0	Cl, Cl	12,1	5,3
SR	7,4	16,4	10,3	Br, Br	11,8	4,7
I	7,4	15,9	8,0	R, OR	12	6
Br	7,3	15,0	7,2	Cl, CH_2 Cl	13,1	7,2
NR_2	7,1	16,1	9,4	Ph, COOH	15,8	12,3
Cl	7,2	14,8	6,9	Me, CN	16,0	11,0
OR	7,0	14,5	7,0	Ph, CN	17,1	—
F	6,9	12,6	4,6			

Dependența unghiulară a cuplajelor $^3J_{HC-CH}$. Teoria legăturii de valență a avut un succes important în descrierea acestor cuplaje prin relațiile lui Karplus :

$$^3J_{HCCH} = J^0\cos^2\Phi - C \quad \text{cu } 0 \leqslant \Phi \leqslant \pi/2 \text{ și}$$
$$^3J_{HCCH} = J^{180}\cos^2\Phi - C \quad \text{cu } \pi/2 < \Phi < \pi, \qquad (2.110)$$

unde Φ este unghiul diedru format de planele determinate de legăturile C—H și C—C, iar $J^0 = 8{,}5$ Hz, $J^{180} = 9{,}5$ Hz și $C = -0{,}3$ Hz.

Relaţiile lui Karplus s-au aplicat cu succes în prezicerea unghiurilor diedre din diverşi compuşi cu conformaţie necunoscută. Ele se aplică numai cînd substituienţii au electronegativitatea medie iar unghiurile dintre legăturile C—C şi C—H sînt apropiate de unghiul tetraedric.

Experimental s-a mai stabilit că cuplajele $^3J_{HC-CH}$ scad cînd lungimea legăturilor C—C, unghiurile dintre legăturile C—H şi C—C şi electronegativitatea substituienţilor cresc.

2.2.4.5. CUPLAJE ÎNTRE PROTONI SEPARAŢI PRIN MAI MULT DE TREI LEGĂTURI

Cuplajele la distanţă (în engleză „long range couplings"), cum sînt numite aceste interacţii, au valori observabile numai în sisteme nesaturate şi depind mult de geometria legăturilor.

Cuplajele la distanţe realizate prin electroni π. Electronii π, fiind delocalizaţi, pot corela orientările spinilor electronilor care aparţin la atomi separaţi prin multe legături chimice. Aportul lor în cluplajele internucleare se realizează prin interacţiile dintre ei şi cu electronii σ după cum urmează:

Tabelul 2.16

Cuplaje $^nJ_{H,H}$ (în Hz) cu $n>3$

Molecula	^4J	^5J
cis — 2 — butena	−1,8	+1,2
trans — 2 — butena	−1,7	+1,6
$H_3C-C\equiv C-H$	−2,9	—
$H_3C-C\equiv C-CH_3$	∓	2,7
$H-C\equiv C-C\equiv C-H$	—	2,2
$H_3C-CH=C=CHCl$	−5,8	2,4
benzenul	1,3 la 3,1	0,2 la 1,5

— interacţia acetilenică stabilizează o orientare antiparalelă între spinii electronului σ de lîngă nucleul de hidrogen şi electronului π de lîngă nucleul de carbon dintr-o grupă $H-C\equiv$;

— interacţia etilenică stabilizează, de asemenea, orientări antiparalele, iar

— interacţia alilică stabilizează orientări paralele.

Conform acestor interacţii ar rezulta că $^3J^\pi$ în etilenă este pozitivă, $^4J^\pi$ în compuşii alilici este negativă iar $^5J^\pi$ în compuşi homoalilici (de exemplu $HC-C=C-CH$) este pozitivă, ceea ce în general concordă cu datele experimentale (vezi tabelul 2.16).

BIBLIOGRAFIE

1. R.J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
2. R.J. Abraham, P. Loftus, *Proton and Carbon—13 NMR Spectroscopy — An Integrated Approach*, Heyden, London, 1978.
3. I.V. Aleksandrov, *Teoria iadernovo magnitnovo rezonansa*, Izd. Nauka, Moskva, 1964.
4. E.R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1955.
5. J.T. Arnold, S.S. Darmatti, M.E. Packard, J. Chem Phys., **19**, 507 (1951).
6. A. Ault , G.O. Dudek, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco, 1976.

7. T. Axenrod, G.A. Webb, *Spectroscopy of Nuclei other than Protons*, Wiley, New York, 1974,
8. A. T. Balaban, M. Banciu I. Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
9. V. Bárboiu, Mol. Phys., **28**, 707 (1974);
V. Bărboiu, J.W. Emsley, J. Lindon, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **68**, 241 (1972);
V. Bărboiu, V. Petrescu, Org. Mag. Res., **5**, 43 (1973);
V. Bărboiu, H. Wexler B. Arventiev, Org. Mag. Res., **6**, 327 (1974);
V. Bărboiu, I. Viscrian, St. cerc. fiz., **21**, 1173 (1969);
V. Bărboiu, I. Gabe, Proc. XVI th Colloque AMPERE, 312 (1971);
V. Bărboiu. Teză de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza", Iași (1974). (Lucrările cuprind cercetări asupra fenomenelor de Dublă RMN).
10. E.D. Beker, *High Resolution NMR*, Academic Press, New York, 1969.
11. N.S. Bhacca, D.H. Williams, *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden—Day, San Francisco, 1964.
12. R.H. Bible, *Introduction to NMR Spertroscopy*, Plenum Press, New York, 1965; *Interpretation of NMR Spectra*, Plenum Press, New York, 1966; *Guide to NMR Empirical Methods*, Plenum Press, New York, 1967.
13. V.F., Bistrov, *Spin-spinovoe vzaimodeistvie mejdu protonami*, în Uspehi Himii, **XLI**, 512 (1972).
14. A.L. Bloom, J.N. Shoolery, Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
15. A.A. Bothner-By, *Geminal and Vicinal Proton-Proton Coupling Constants in Organic Compounds*, în *Advances in Magnetic Resonance* (Waugh J.S., editor), vol. 1, Academic Press, 1965.
16. F.A. Bovey, în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 9, Wiley-Interscience, New York, 1968.
17. F.A. Bovey, *NMR Spectroscopy*, Acad. Press, New York, 1969; *High Resolution NMR of Macromolecules*, Acad. Press, New York, 1972.
18. W. Brügel, *NMR Spectra and Chemical Structure*, Academic Press, New York, 1967.
19. P.L. Cario, *Structure of High Resolution NMR Spectra*, Academic Press, New York, 1967.
20. A.F. Casy, *NMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
21. R. Chang, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1971.
22. D. Chapman , P.D. Magnus, *Introduction to Practical High Resolution NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1966.
23. W.C. Dickinson, Phys. Rev., **77**, 736 (1950).
24. S.F. Dyke, A.J. Floyd, M. Sainsbury, R.S. Theobald, *Organic Spectroscopy: An Introduction*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth-Anglia, 1971.
25. I. Ebert, G. Seifert, *Kernmagnetische Resonanz im Festkörper*, Goest und Portig, Leipzig, 1966.
26. J.W. Emsley J. Feeney, L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, New York, vol. 1, 1965; vol. 2, 1966.
27. R.R. Ernst, *Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance*, în *Advances in Magnetic Resonance* (Waugh J.S., editor), vol. 2, Academic Press, 1967.
28. T.C. Farrar, E.D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York, 1971.
29. D.M. Grant, E.G. Paul, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2984 (1964).
30. H. Günther, *NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester-Anglia, 1980.
31. H.S. Gutowsky, *Nuclear Magnetic Resonance*, în *Phijsical Methods of Organic Chemistry* (Weissberger A., editor), vol. I, part IV, Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
32. H.S. Gutowsky, D.W. McCall, Phys. Rev., **82**, 748 (1951).
33. P. Hallpap, H. Schütz, *Anwendung der ^{1}H-NMR Spektroskopie*, Verlag Chemie, Veinlteim, 1975.
34. E.J. Haws, R.R. Hill, D.J. Mowthorpe, *Interpretation of Proton Magnetic Resonance Spectra*, Heyden, London, 1973.
35. H. Hill, R. Freeman, *Introduction to Fourier Transform NMR*, Varian Associates, Palo Alto, 1970.
36. B.I. Ionin, B.A. Erșov, *Ia M.R. Spectroscopia v Organicescoi himii*, Izd. Nauka, Leningrad, 1967.
37. L.M. Jackman, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, ediția a II-a, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1969.
38. C.E. Johnson, F.A. Bovey, J. Chem. Phys., **29**, 1012 (1958).
39. M. Karplus, J. Chem. Phys, **30**, 11 (1959); **33**, 316, 941 și 1842 (1960).
40. W. Kemp, *Organic Spectroscopy*, MacMillan, London, 1973.
41. W.D. Knight, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949).

42. W.E. Lamb, Phys. Rev., **60**, 817 (1941).
43. G.N. LaMar, W. D. Jr. Horrocks, R.H. Holm, *Chemical Application of NMR in Paramagnetic Molecules: Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1973.
44. G.C. Levy (editor), *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, vol. 1 și 2, Wiley, New York, 1974.
45. G.C. Levy, R.L. Lichter, G.L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ediția a II-a, Wiley, Chichester-Anglia, 1980.
46. G.C. Levy, G.L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley New York, 1972.
47. G. Linström, Phys. Rev., **78**, 817 (1950).
48. R. Lynden-Bel, R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Appleton-Century-Croffts, New York and Nelson, London, 1969.
49. S. Mager, *Analiză structurală organică*, Edit. științifică și enciclopedică, București, 1979.
50. M.L. Martin. G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*. Azoulay, Paris, 1971.
51. M.L. Martin, G.J. Martin, J.J. Delpuech, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London, 1980.
52. D.W. Mathieson, *NMR for organic chemists*, Academic Press, New York, 1967 și *Interpretation of Organic Spectra*, Academic Press, New York, 1965.
53. G. Mavel, *Theories Moléculaires de la Resonance Magnétique Nucléaire*, Dunod, Paris, 1965.
54. J.D. Memory, *Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters*, McGraw Hill, New York, 1968.
55. K. Müllen, P. S. Pregosin, *Fourier Transform NMR Technique: A Practical Approach*, Academic Press, London, 1975.
56. J. Noggle, R.E. Schrimer, *The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications*, Academic Press, New York, 1971.
57. C. Pascual, J. Meier W. Simon, Helv. Chem Acta **49**, 164 (1966).
58. J.A. People, D.P. Santry. Mol. Phys., **9**, 311 (1965).
59. J.A. People, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, New York, 1959.
60. I. Pogany, M. Banciu, *Metode fizice în chimia organică*, Edit. științifică, București, 1972.
61. W.G. Proctor, F.C. Yu, Phys. Rev., **77**, 717 (1950); **81**, 20 (1951).
62. J.F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley, Chichester-New York, 1980.
63. N.F. Ramsey, E.M. Purcell, Phys. Rev., **85**, 143 (1952).
64. J.C. Randall, *Polymer Sequence Determination by Carbon-13 NMR Methods*, Academic Press, New York, 1977.
65. J.D. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance, Applications to Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1959.
66. J.D. Roberts, *Introduction to Spin-Spin Splitting in High Resolution NMR*, Benjamin, New York, 1961.
67. V. Royden, Phys. Rev., **93**, 944 (1954).
68. A. Saika, C.P. Slichter, J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954).
69. F. Scheinmann, *An Introduction to Spectroscopic Methods for Identification of Organic Compounds*, vol. 1, *Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
70. R.T. Schumacher, *Introduction to Magnetic Resonance, Principles and Applications*, Benjamin, New York, 1970.
71. J.C.P. Schwarz, *Physical Methods in Organic Chemistry*, Olivier and Boyd, Edinburgh, 1964.
72. D. Shaw, *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
73. J.N. Shoolery, *A Basic Guide to NMR, Varian Associates*, Palo Alto, 1972; Technical Information Bulletin, nr. 2, Varian Associates, Palo Alto, 1959.
74. H. Shur, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in Organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, New York, 1965.
75. R.E. Sievers, *Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*, Academic Press, New York, 1973.
76. I. Silberg, *Spectrometria RMN a compușilor organici*, Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.
77. H. Sillescu, *Kernmagnetische Resonanz. Einführung in die teoretischen Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin, 1960.
78. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Moril, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* Wiley, New York, 1967.
79. I. Ya. Slonim, A.N. Lyubimov, *The NMR of Polymers*, Plenum Press, New York, 1970.

80. J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
81. H.A. Thomas, Phys. Rev., **78**, 901 (1950).
82. J.H. Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.
83. F. Wehrli, I. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectro*, Heyden, London, 1976.
84. A.R. West (editor), *Molecular Spectroscopy*, Heyden, London, 1977.
85. K.B. Wiberg, B.J. Nist, *The Interpretation of NMR Spectra*, Benjamin, New York, 1962.

Reviste periodice și culegeri de articole monografice

86. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, *NMR: Basic Principles and Progress*, volumele 1—20, Springer Verlag, Berlin, 1969—1981.
87. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe (editori), *Progress in NMR Spectroscopy*, vol. 1—12, Pergamon Press, Oxord, New York (1966—1979).
88. E.F. Mooney (editor), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 1—6, Academic Press, 1968—1977.
89. F.C. Nachod, W.D. Phillips, (editori), *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, vol. 2, Academic Press, New York, 1962.
90. G.A. Webb (editor), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, volumele 7—11, Academic Press, London, 1977—1981.
91. * * * *Journal of Magnetic Resonance* (editor Wallace S.B. Jr.) (revistă lunară privind teoria, metodele, analiza și interpretarea spectrelor de rezonanță magnetică (RMN, RES, RNC)), Academic Press, New York, London (începe să apară din anul 1969).
92. * * * *Organic Magnetic Resonance* (editor Lewis P.M.E.) (revistă lunară privind aplicațiile spectroscopiei de RMN de i.r), Heyden, London (începe să apară din anul 1968)

Cataloage de spectre și date spectrale

93. A. Ault, M.R. Ault, *A Handy and Systematic Catalog of NMR Spectra*, Wiley, Chichester Anglia, 1980.
94. E. Breitmaier, G. Haas, W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, volumele 1 și 2, Heyden, London, 1979.
95. W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, *Carbon-13 NMR Spectral Data*, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979.
96. W. Brügèl, *Handbook of NMR Spectral Parameters*, volumele 1, 2 și 3, Heyden, London, 1979.
97. L.F. Johnson, W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra: A Collection of Assigned, Coded and Indexed Speera*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
98. Quang-Tho Pham, R. Petiaud, *Spectres RMN des Polymères* $^{1}H—^{13}C$, vol. 1, Heyden, 1976.
99. C.J. Pouchert, J.R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Aldrich Chemical Company Inc., Milwankee-Wisconsin, volumele 1—11, 1974.
100. * * * *Sadtler Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Collection, volumele 1—34, Sadtler Research Labs., Philadelphia, 1972—1976.
101. * * * *Sadtler Standard NMR Spectra. Sadtler Research Labs.*, Philadelphia, 1972.
102. * * * *Sadtler: The Mini Sadtler Handbook of NMR Spectra*, Heyden, London, 1978.
103. I.I. Samitov, *Atlas: Spectrov Ia M.R. proctrastvenih izomerov*, Izdatelstvo Kazanskovo Universiteta, 1978.
104. W.W. Simons, M. Zanger, *The Sadtler Guide to the NMR Spectra of Polymers, Sadtle Research Labs.*, Inc., Philadelphia, 1973.
105. * * * *Varian High Resolution NMR Spectra Catalog* (vol. 1 și 2), Varian Asociates, Polo Alto 1962/1963.

2.3. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN SOLIDE

2.3.1. PRINCIPIILE METODEI DE RMN PE SOLIDE

Limitarea mișcării la nivel microscopic în solide are din punct de vedere al rezonanței magnetice nucleare două consecințe principale. În primul rînd, întrucît cîmpul magnetic creat de dipolii magnetici este static, semnalele de RMN în solide sînt mult mai largi decît în lichide. În al doilea rînd, timpii de relaxare spin-rețea (T_1) sînt de regulă mult mai lungi în solide decît în lichide deoarece fluctuațiile cîmpului magnetic dipolar (prin care se realizează relaxarea spin-rețea) au amplitudinea mult mai mică. Prin urmare solidele se caracterizează prin timpi de relaxare spin-rețea mult mai lungi decît timpii de relaxare spin-spin (care sînt proporționali cu inversul lărgimii semnalelor), în timp ce la lichide cei doi timpi sînt comparabili ca mărime.

Spectrele de RMN ale solidelor sînt numite și spectre de RMN de bandă largă, tocmai pentru a le diferenția de spectrele de înaltă rezoluție ale lichidelor. Lărgimea mare a semnalelor face ca din spectrele solidelor să nu se poată obține informații asupra deplasărilor chimice și constantelor de cuplaj scalar, deci asupra structurii moleculei considerate ca un sistem izolat. Aceste spectre pot însă furniza informații asupra direcției și mărimii cîmpului magnetic dipolar, adică despre distanțele internucleare și orientările spinilor nucleari. Rezultă că spectrele de RMN pe solide sînt utilizabile, ca și spectrele de difracție a radiațiilor X, în studiul microstructurii.

Prima experiență de RMN pe solide a fost realizată de Purcell, Torrey și Pound (1946) pentru protonii unei parafine, deci pe un sistem amorf. Primul spectru al unui solid cristalin a fost raportat în același an de Purcell, Pound și Bloembergen, care găsesc că lărgimea și intensitatea semnalului nucleelor F dintr-un monocristal de CaF_2 depind de orientarea acestuia în raport cu cîmpul magnetic aplicat B_0.

2.3.1.1. INTERACȚIILE PRINCIPALE CARE DETERMINĂ SPECTRELE DE RMN ÎN CAZUL SOLIDELOR

Forma și conținutul în informații structurale al spectrelor solidelor sînt determinate în principal de interacția magnetică dipolară și interacția electrică de cudrupol. Interacțiile electron-nucleu și interacția indirectă nucleu-nucleu, care la lichide determină deplasările chimice și scindările spin-spin, există evident și în solide dar efectele lor în spectre sînt complet mascate de lărgimea semnalelor.

a. INTERACȚIA MAGNETICĂ DIPOLARĂ

Expresia energiei de interacție magnetică dipolară dintre două nuclee de momente magnetice μ_1 și μ_2 este următoarea

$$W_{12} = \frac{\hbar}{r_{12}^3}\left[\boldsymbol{\mu}_1\boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1\mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2\mathbf{r}_{12})/r_{12}^2\right] \qquad (2.111)$$

putînd fi pusă sub forma

$$W_{12} = -\,\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{B}_{21} = hJ_{D_{12}}, \tag{2.112}$$

unde $\boldsymbol{B}_{21}$ este cîmpul magnetic produs de nucleul 2 la nucleul 1, iar $J_{D_{12}}$ cuplajul magnetic dipolar dintre cele două nuclee.

Cîmpul B_{21}, numit și cîmp magnetic dipolar, are cîteva efecte specifice asupra rezonanței magnetice a nucleului 1. Pentru prezentarea acestora este necesar să se considere și cîmpul magnetic exterior B_0 care, în mod normal, este mult mai intens decît cîmpul dipolar. În cîmpul B_0 dipolul μ_2 execută o mișcare de precesie, deci cîmpul B_{21} are o componentă statică orientată după direcția cîmpului exterior, și o componentă rotitoare într-un plan perpendicular pe cîmpul exterior.

Primul efect este de regulă observabil experimental numai dacă nucleul rezonant 1 are un singur vecin imediat 2 și constă din *scindarea semnalului de RM* în două linii care corespund orientărilor paralelă și antiparalelă a componentei statice a cîmpului dipolar B_{21} cu cîmpul B_0. Distanța dintre aceste două linii este chiar cuplajul dipolar $J_{D_{12}}^{\parallel}$ definit prin relația (2.112) și exprimat prin relația (2.127). Pentru exemplificare în figura 2.29 se prezintă spectrul hidrogenului solid unde $J_D \simeq 330$ kHz.

Fig. 2.29. — Spectrul de RMN al hidrogenului solid.

Mai trebuie precizat că efectele de scindare dipolară sînt observabile numai în monocristale și depind în mărime de orientarea acestora în raport cu cîmpul magnetic exterior.

Un alt efect în solide este legat de cîmpul magnetic dipolar al vecinilor mai îndepărtați. Aceștia sînt evident mult mai numeroși decît vecinii imediați și, în plus, au vectorii de poziție de diverse mărimi și orientări. Asta înseamnă că ei vor crea la nucleul 1 un cîmp magnetic static de diverse valori, deci vor produce o împrăștiere a frecvențelor lui Larmor, adică *lărgirea semnalului de RM*. Această lărgire, numită *lărgire dipolară*, se corelează cu timpul de relaxare spin-spin T_2.

O altă consecință a componentei statice a cîmpului magnetic dipolar este posibilitatea observării semnalelor de RMN chiar în absența cîmpului magnetic exterior, deci o așa zisă *rezonanță magnetică pur dipolară*. O astfel de experiență a reușit, numai în cazul hidrogenului solid, unde s-a putut observa un semnal de absorbție la frecvența $\nu_D = J_D/2 \simeq 165$ kHz. În alte sisteme exceptînd feromagneții condițiile sînt defavorabile deoarece mărimea frecvenței ν_D este comparabilă cu lărgimea semnalelor.

În sfîrșit un ultim efect major al interacției dipolare este legat de componenta rotitoare a cîmpului magnetic dipolar. Aceasta constituie o *cale foarte eficace de relaxare* magnetică a nucleelor 1 în cazul cînd nucleele

vecine sînt homonuclee, adică atunci cînd frecvențele lor Larmor sînt apropiate de frecvența Larmor a nucleului rezonant. Relaxarea aceasta este de tip spin-spin.

b. INTERACȚIA ELECTRICĂ CUADRUPOLARĂ

Această interacție se manifestă numai în cazul nucleelor cu spin mai mare decît 1/2 și dacă acestea se află în cîmpuri electrice moleculare neuniforme. Efectul ei în spectrele de RMN este calitativ similar cu efectul interacției magnetice dipolare, adică de lărgire și scindare a semnalelor. Cantitativ efectele interacției electrice sînt mult mai puternice decît ale interacțici magnetice, întrucît raportul energiiilor lor este $e^2Qq/\mu^2r^{-3} \simeq$ $\simeq e^2Q/\mu^2 \simeq 10 \div 10^3$. Prin urmare dacă interacțiile electrice cuadrupolare sînt prezente, ele domină spectrele de RMN. Din acest motiv efectele lor vor fi tratate separat în capitolul 2.4, aici considerîndu-se numai interacțiile electrice slabe, adică pentru care $e^2Q/\mu^2 < 1$, deci care vor produce lărgiri și scindări suplimentare mai mici decît cele datorate intracțiilor magnetice dipolare.

2.3.1.2. PARTICULARITĂȚILE SPECTROMETRELOR DE RMN DE BANDĂ LARGĂ

Spectrometrele de RMN de bandă largă sînt în principiu similare cu spectrometrele de înaltă rezoluție. Avînd în vedere însă deosebirile dintre cele două tipuri de spectre, ele au cîteva particularități de construcție și funcționare.

Una din particularități este legată de faptul că în solide este avantajos din punct de vedere al sensibilității ca semnalele să fie obținute în forma de dispersie și nu în forma de absorbție (cum este cazul la lichide). Justificarea sensibilității mai mari în cazul semnalelor de dispersie este următoarea : semnalele de absorbție necesită baleiaje suficient de lente pentru ca sistemul de spini nucleari să se mențină în condiții de echilibru termic. Aceasta nu este însă avantajos în cazul solidelor întrucît au timpi de relaxare spin-rețea foate lungi, deci parcurgerea semnalelor necesită timpi și nivele de iradiere (amplitudini ale cîmpului B_1 de r.f.) foarte scăzute petru a se evita efectele de saturare.

Cum nivele mici de iradiere înseamnă semnale slabe, este de preferat obținerea spectrelor în condiții de baleiaj rapid, întrucît nivelele de iradiere pot fi crescute odată cu viteza de beleiaj. În aceste condiții însă semnalele de absorbție se obțin mult deformate, în timp ce semnalele de dispersie, care sînt derivatele semnalelor de absorbție, vor avea amplitudinea cu atît mai mare, cu cît viteza de baleiaj este mai mare.

O a doua particularitate a spectrometrelor de bandă largă este că domeniul în care trebuia baleiată condiția de RMN este mult mai larg ($10^3 \div 10^4$ ppm) decît în cazul spectrometrelor de înaltă rezoluție ($10^1 \div 10^3$ ppm). Din fericire în aceste spectrometre nu se impun condițiile de stabilitate și omogenitate foarte înaltă din cazul spectrometrelor pe lichide.

Studii de relaxare magnetică nucleară la solide au început încă de prin anii 1950 prin tehnica excitării în impulsuri. În prezent, prin perfecționarea acestei tehnici, s-au realizat spectrometrele cu excitare în impulsuri care pot fi ușor convertite, fie pe lichide, fie pe solide. Mai mult,

în ultimii ani au apărut tehnici experimentale și instrumentale care permit obținerea de spectre RMN de înaltă rezoluție chiar pe solide (paragraful 2.3.3.3).

2.3.2. FORMA ȘI CALCULUL SPECTRELOR DE RMN PE SOLIDE

2.3.2.1. FORMA ȘI MOMENTELE SEMNALELOR DE RMN

a. CAZUL SISTEMELOR DE HOMONUCLEE DE SPIN 1/2

În cazul nucleelor de spin 1/2 lărgimea semnalelor este determinată numai de interacția magnetică dipolară, deci hamiltonianul de spin se scrie sub forma :

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}^0 + \mathrm{H}^1 \tag{2.113}$$

unde hamiltonianul $\mathrm{H}^0 = -\gamma\hbar B_0 \sum_j I_{z_j}$ determină nivelele Zeeman nucleare, deci de energii $E_{\mathrm{I}} = -\gamma\hbar B_0 m$ cu m fiind notate valorile proprii ale operatorului $I_z = \sum_j I_{z_j}$, iar H^1 este hamiltonianul perturbației răspunzătoare de lărgirea dipolară, adică

$$\mathrm{H}^1 = \sum_{j<k} W_{jk} = \sum_{j<k} \frac{\hbar^2\gamma^2}{r_{jk}^3}\left[\boldsymbol{I}_j\boldsymbol{I}_k - 3\,\frac{(\boldsymbol{I}_j\boldsymbol{r}_{jk})(\boldsymbol{I}_k\boldsymbol{r}_{jk})}{r_{jk}^2}\right]. \tag{2.114}$$

Se arată că

$$\mathrm{H}^1 = \gamma^2\hbar^2 \sum_{j<k} (A_{jk} + B_{jk})\, r_{jk}^{-3}, \tag{2.115}$$

unde $A_{jk} = I_{z_j}I_{z_k}(1 - 3\cos^2\theta_{jk})$ și $B_{jk} = (1/2)(1-3\cos^2\theta_{jk})(I_{z_j}I_{z_k} - \boldsymbol{I}_j\boldsymbol{I}_k)$, cu θ_{jk} notîndu-se unghiul dintre axa internucleară $\boldsymbol{r}_{jk}$ și cîmpul magnetic aplicat B_0.

Funcția de formă a semnalului de absorbție de RMN va fi similară pînă la un factor cu susceptibilitatea $\chi''(\omega)$ introdusă de Bloch, care se calculează cu relația

$$\chi''(\omega) = \sum_{n'<n} |\langle n\,|M_x|\,n'\rangle|^2. \tag{2.116}$$

Un calcul al lui $\chi''(\omega)$ este însă imposibil deoarece implică calculul elementelor de matrice ale magnetizării după axa cîmpului de r.f. B_1.

Este totuși posibil ca forma semnalelor să se poată caracteriza prin *metoda momentelor semnalelor de RMN*. Momentul de ordinul n al unui semnal descris de o funcție normalizată $f(\Delta)$ și avînd maximul la $\Delta = 0$, are expresia următoare

$$M_n = \int \Delta^n f'(\Delta)\,\mathrm{d}\Delta, \tag{2.117}$$

unde Δ poate fi $(B - B_0)$ sau $(\nu - \nu_0)$. Este evident că în cazul semnalelor simetrice toate momentele de ordin impar sînt nule. Momentele se deter-

mină experimental, deci fără a apela la funcţiile proprii ale hamiltonianului de spin. Cunoaşterea momentelor, din care cel mai utilizat este momentul de ordinul doi, permite să se stabilească forma semnalului.

Semnalele de formă Gauss, descrise de funcţii de tipul celei din relaţia (2.33), au următoarele expresii pentru momente :

$$M_2 = \Delta^2$$

$$M_4 = 3\Delta^4$$

$$M_{2n} = 1 \cdot 3 \ldots (2n-1)\,\Delta^{2n}, \tag{2.118}$$

unde parametrul Δ este legat de semilărgimea δ a semnalului prin relaţia $\delta = \Delta\sqrt{2 \lg 2} \simeq 1{,}18\,\Delta$.

Semnalele de formă Lorentz, descrise prin funcţii de tipul celei din relaţia (2.32), se caracterizează de regulă prin următoarele momente :

$$M_2 = 2\alpha\delta/\pi, \quad M_4 = 2\alpha^3\,\delta/3\pi, \tag{2.119}$$

unde prin $\pm\alpha$ se notează limitele integralei din expresia (2.117).

Utilitatea momentelor constă în faptul că permit, pe baza dependenţelor lor teoretice de semilărgime, să se stabilească tipul şi lărgimea semnalelor. Mai mult, conform expresiilor lui Van Vleck, momentele permit determinarea valorilor unor parametri structurali la nivel microscopic. Expresiile stabilite cuantic de Van Vleck pentru momentul secund în cazul monocristalelor şi pulberilor conţinînd homonuclee sînt următoarele

$$M_2 = (3/2)\gamma^2\hbar^2\,(I(I+1)/N) \sum_{j<k} (1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2\, r_{jk}^{-6}, \tag{2.120}$$

$$M_2(\text{pulbere}) = (6/5)\,(I(I+1)/N)\,\gamma^2\hbar^2 \sum_{j<k} r_{jk}^{-6} \tag{2.120'}$$

unde N este numărul de nuclee din „celula unitate".

b. MODIFICAREA LĂRGIMII SEMNALELOR DE CĂTRE INTERACŢIA ELECTRICĂ CUADRUPOLARĂ

Cînd nucleele posedă momente de cuadrupol iar sarcina electrică din jurul lor are o simetrie diferită de cea cubică, expresia Van Vleck a momentului secund este următoarea

$$M_2 = F_L(I)\,\gamma^2\hbar^2 \sum_{j<k}^{N} (1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2\, r_{jk}^{-6} \tag{2.121}$$

unde, de exemplu

$$F_L(I) = \frac{4}{27} \cdot \frac{I(I+1)}{N} \; \frac{2I^2(I+1)^2 + 3I(I+1) + 13/8}{18(2I+1)}$$

pentru nucleele echivalente magnetic şi electric.

Conform expresiilor (2.120) și (2.121) ar trebui ca momentul secund și implicit lărgimea semnalelor, să fie independente de temperatură atît timp cît proba se află în stare solidă. În realitate aceasta are loc numai la temperaturi joase întrucît fenomenele de schimb și difuzie modifică puternic lărgirea semnalelor.

Îngustarea de schimb. S-a găsit experimental că momentul secund depinde de temperatură conform figurii 2.30 *a*, fiind independent numai la temperaturi mult mai mici decît temperatura de topire T_t, scăzînd

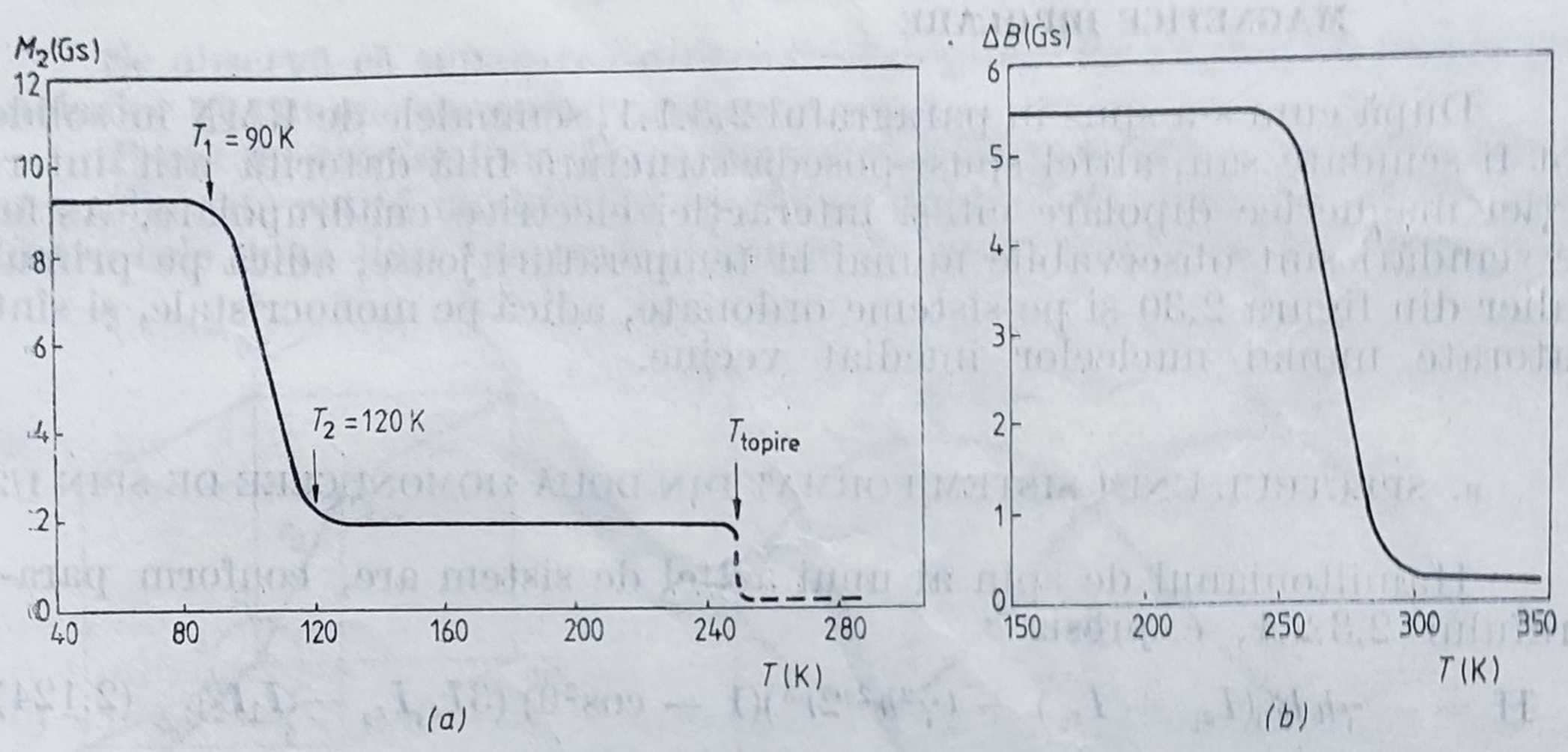


Fig. 2.30. — Dependența de temperatură a momentului secund al semnalului de RMN pentru protonii benzenului solid (*a*) și a lărgimii semnalului de RMN pentru nucleele de litiu din litiu metalic (*b*).

puternic atît într-un interval de temperaturi mai mici decît T_t cît și la T_t. Altfel spus, dependența lui M_2 de T prezintă trei paliere și două salturi. Explicarea primului salt, anume cel din intervalul $T_1 - T_2$ cu T_1, $T_2 < T_t$ este următoarea: la temperaturi mai mici decît T_1 rețeaua este rigidă și nu permite trecerea unei molecule dintr-o poziție în alta. Timpul de trecere τ_c dintr-o poziție în alta depinde de temperatură printr-o funcție de tipul

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U/kT), \tag{2.122}$$

unde U este energia de activare necesară trecerii moleculei între două poziții. Cînd temperatura crește, timpul τ_c scade, adică semnalele se îngustează, palierul al doilea fiind atins cînd viteza de trecere $1/\tau_c$ devine mai mare decît lărgimea (în Hz) a semnalului rețelei complet rigide. O relație practică între lărgimile $\delta\omega$ și $\delta\omega_0$ corespunzătoare primului și respectiv celui de al doilea palier, este următoarea

$$(\delta\omega)^2 = (\delta\omega_0)^2(2/\pi)\text{arc tg}(\alpha \cdot \delta\omega \cdot \tau_c), \tag{2.123}$$

unde α este un factor subunitar determinabil empiric.

Îngustarea de difuzie. Difuzia domină îngustarea semnalelor la metale, unde palierul al doilea corespunde la semnale foarte înguste, în multe

cazuri lărgimea fiind determinată numai de neomogenitatea cîmpului aplicat B_0. Pentru exemplificare, în figura 2.30 *b* se arată dependența de temperatură a semnalului de RM pentru nucleele de litiu dintr-o probă metalică.

O caracteristică presupusă pentru îngustarea de difuzie este că saltul de la primul palier la al doilea este însoțit și de o modificare a formei semnalului, anume de la un semnal Gauss pentru rețeaua rigidă, la un semnal Lorentz pentru palierul al doilea.

2.3.2.3. STRUCTURA FINĂ A SEMNALELOR DE RMN DATORATĂ INTERACȚIEI MAGNETICE DIPOLARE

După cum s-a spus în paragraful 2.3.1.1, semnalele de RMN în solide pot fi scindate sau, altfel spus, posedă structură fină datorită atît interacției magnetice dipolare cît și interacției electrice cuadrupolare. Astfel de scindări sînt observabile numai la temperaturi joase, adică pe primul palier din figura 2.30 și pe sisteme ordonate, adică pe monocristale, și sînt datorate numai nucleelor imediat vecine.

a. SPECTRUL UNUI SISTEM FORMAT DIN DOUĂ HOMONUCLEE DE SPIN 1/2

Hamiltonianul de spin al unui astfel de sistem are, conform paragrafului 2.3.2.1, expresia

$$\mathrm{H} = -\gamma\hbar B_0(I_{z_1} + I_{z_2}) + (\gamma^2\hbar^2/2r^3)(1 - \cos^2\theta)\,(3I_{z_1}I_{z_2} - \boldsymbol{I}_1\boldsymbol{I}_2), \quad (2.124)$$

unde $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_{12}$. Stările proprii ale acestui hamiltonian coincid cu stările hamiltonianului $\mathrm{H}^\circ = \gamma\hbar B_0(I_{z_1} + I_{z_2})$, adică sînt $|+,+>, |+,->, |-,+>$ și $|-,->$. Ele pot fi grupate după valorile numărului azimutal total $m = I_{z_1} + I_{z_2}$ în trei stări: $|+>$, $|0>$ și $|->$, starea $|0>$ avînd pondere dublă. Energiile acestor stări se găsesc înlocuind în (2.124) valorile proprii ale operatorilor I_{z_1} și I_{z_2} și neglijînd termenii în $\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{I}_2$.

Se găsesc următoarele expresii:

$$E_{\pm 1} = \langle \pm 1|\mathrm{H}|\pm 1\rangle = \mp\gamma\hbar B_0 + \frac{3}{8}\cdot\frac{\gamma^2\hbar_2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta), \quad (2.125)$$

$$E_0 = \langle 0|\mathrm{H}|0\rangle = -\frac{3}{8}\cdot\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta),$$

deci frecvențele tranzițiilor permise (pentru care $\Delta m = \pm 1$) vor fi exprimate prin relațiile următoare:

$$h\nu' = E_{-1} - E_0 = \gamma\hbar B_0 + \frac{3}{4}\cdot\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - \cos^2\theta), \quad (2.126)$$

$$h\nu'' = E_0 - E_{+1} = \gamma\hbar B_0 - \frac{3}{4}\cdot\frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta),$$

unde $\theta = \theta_{12}$ este unghiul dintre axa internucleară $r_{12} = r$ și cîmpul magnetic aplicat B_0.

Aceasta înseamnă că spectrul unui sistem format din perechi de cîte două homonuclee de spin 1/2 constă din două linii separate prin cuplajul dipolar, ale cărui expresii în unități de frecvență și cîmp magnetic sînt următoarele :

$$J_D(\mathrm{Hz}) = \frac{3}{2h} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta), \tag{2.127}$$

$$J_D(\mathrm{Gs}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma \hbar}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta).$$

Se observă că separarea dintre linii depinde de unghiul θ dintre axa nucleelor și cîmpul magnetic aplicat.

Probe monocristaline. Dacă monocristalul este tăiat conform figurii iar proba este rotită modificînd continuu unghiul Φ, se obține că distanța dintre cele două linii spectrale depinde de acest unghi ca în figura 2.31.

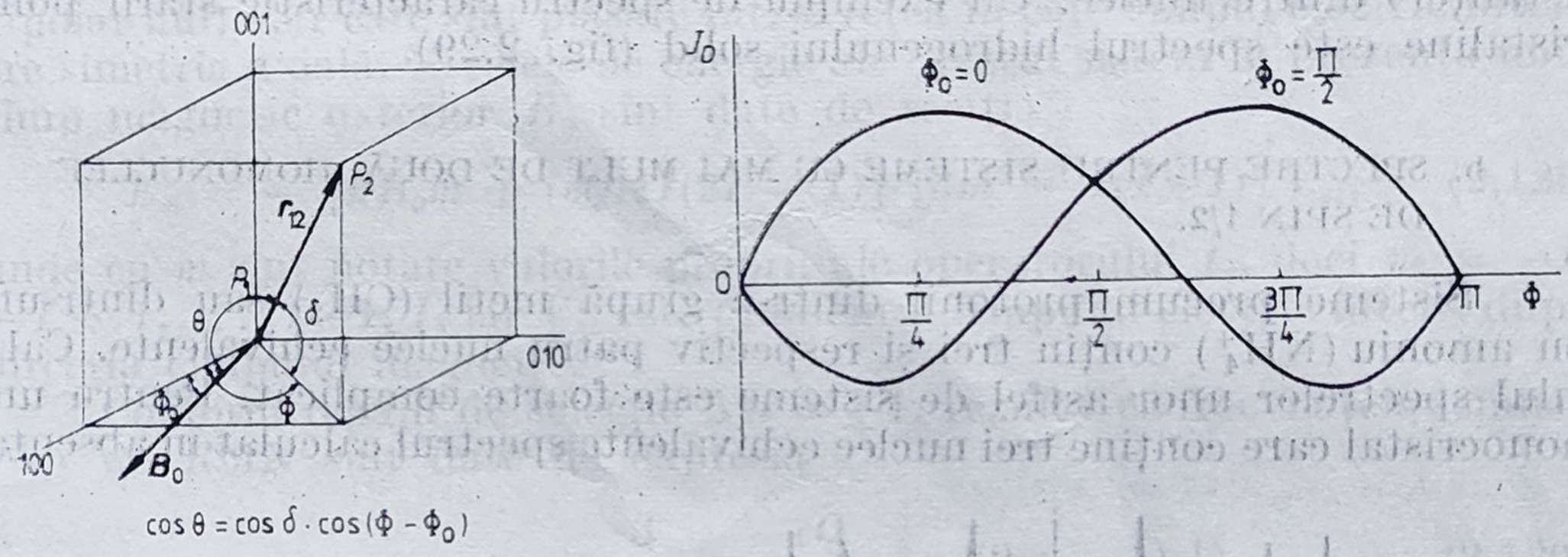


Fig. 2.31. — Separarea dintre liniile spectrale pentru o pereche de spini 1/2, în funcție de unghiul Φ pentru $\Phi_0 = 0$ și $\Phi_0 = \pi/2$. De notat că în gipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) monocristalin, existînd două perechi de protoni cu axele perpendiculare între ele, spectrul conține două perechi de linii iar separările lor depind de unghiul Φ exact ca în figură.

Pentru un unghi Φ la care scindarea este nenulă forma spectrului este cea din figura 2.32 *a*. Cu ajutorul curbei experimentale $J_D = J_D(\Phi)$ și relațiilor (2.127) se pot determina r, δ și Φ_0, deci distanța intermoleculară și dispunerea vectorului r în celula elementară.

Probe policristaline sub formă de pulbere. Spectrul unei pulberi va fi suma spectrelor fiecărui microcristal, fiind de așteptat că structura fină caracteristică monocristalului va fi în acest caz voalată de orientarea izotropă a axelor intermoleculare. Se obține teoretic că funcția de formă a unui astfel de spectru la care se neglijează lărgirea dipolară are următoarea formă

$$f(\Delta B) = \frac{1}{\frac{3\sqrt{3}\gamma\hbar}{r^3} \sqrt{1 \pm \frac{\Delta B}{\frac{3}{4} \cdot \frac{\gamma\hbar}{r^3}}}}, \tag{2.128}$$

unde $\Delta B = (B - B_0)$ iar semnele „+" și „−" se iau conform figurii 2.32 *b*, unde se arată forma spectrului calculat cu această funcție. Se

înțelege că spectrul unei pulberi nu depinde de orientarea probei în raport cu cîmpul magnetic aplicat, deci din el se poate determina numai mărimea

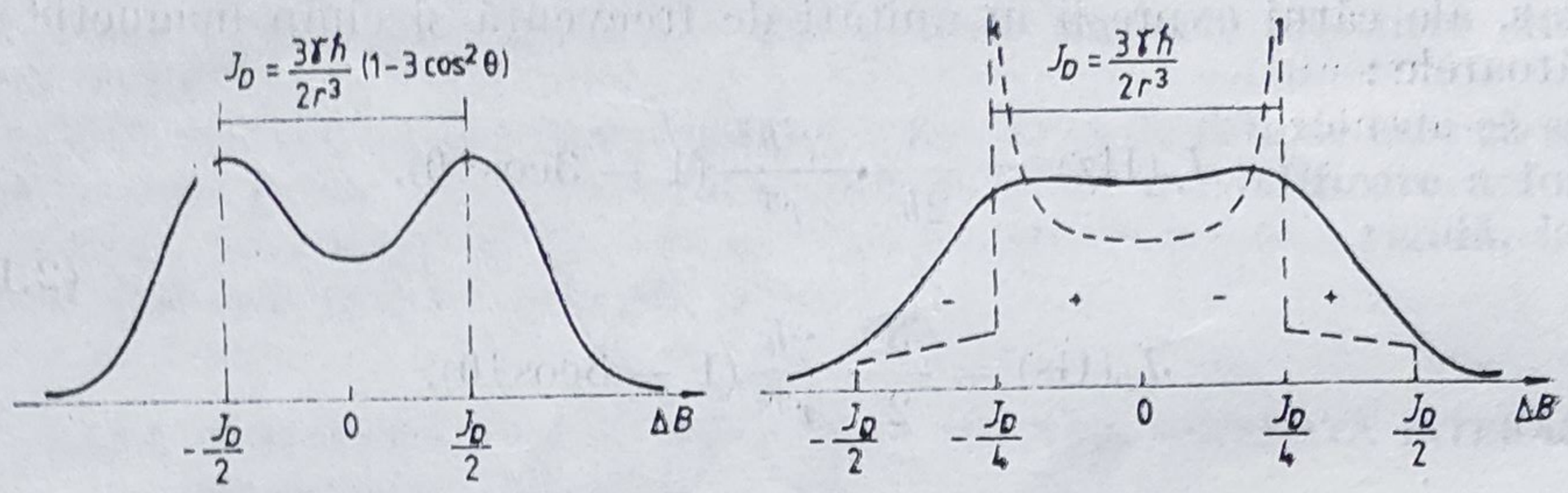


Fig. 2.32. — Structura fină dipolară a spectrului unui sistem de două homonuclee de spin 1/2 într-o probă monocristalină (*a*) și pentru o pulbere policristalină (*b*). Cu linie întreruptă sînt reprezentate spectrele calculate la care s-a neglijat lărgirea dipolară. $\Delta B = B - B_0$ cu B_0 cîmpul corespunzător centrului semnalului.

distanței r dintre nuclee. Un exemplu de spectru caracteristic stării policristaline este spectrul hidrogenului solid (fig. 2.29).

b. SPECTRE PENTRU SISTEME CU MAI MULT DE DOUĂ HOMONUCLEE DE SPIN 1/2.

Sisteme precum protonii dintr-o grupă metil (CH_3) sau dintr-un ion amoniu (NH_4^+) conțin trei și respectiv patru nuclee echivalente. Calculul spectrelor unor astfel de sisteme este foarte complicat. Pentru un monocristal care conține trei nuclee echivalente spectrul calculat în absența

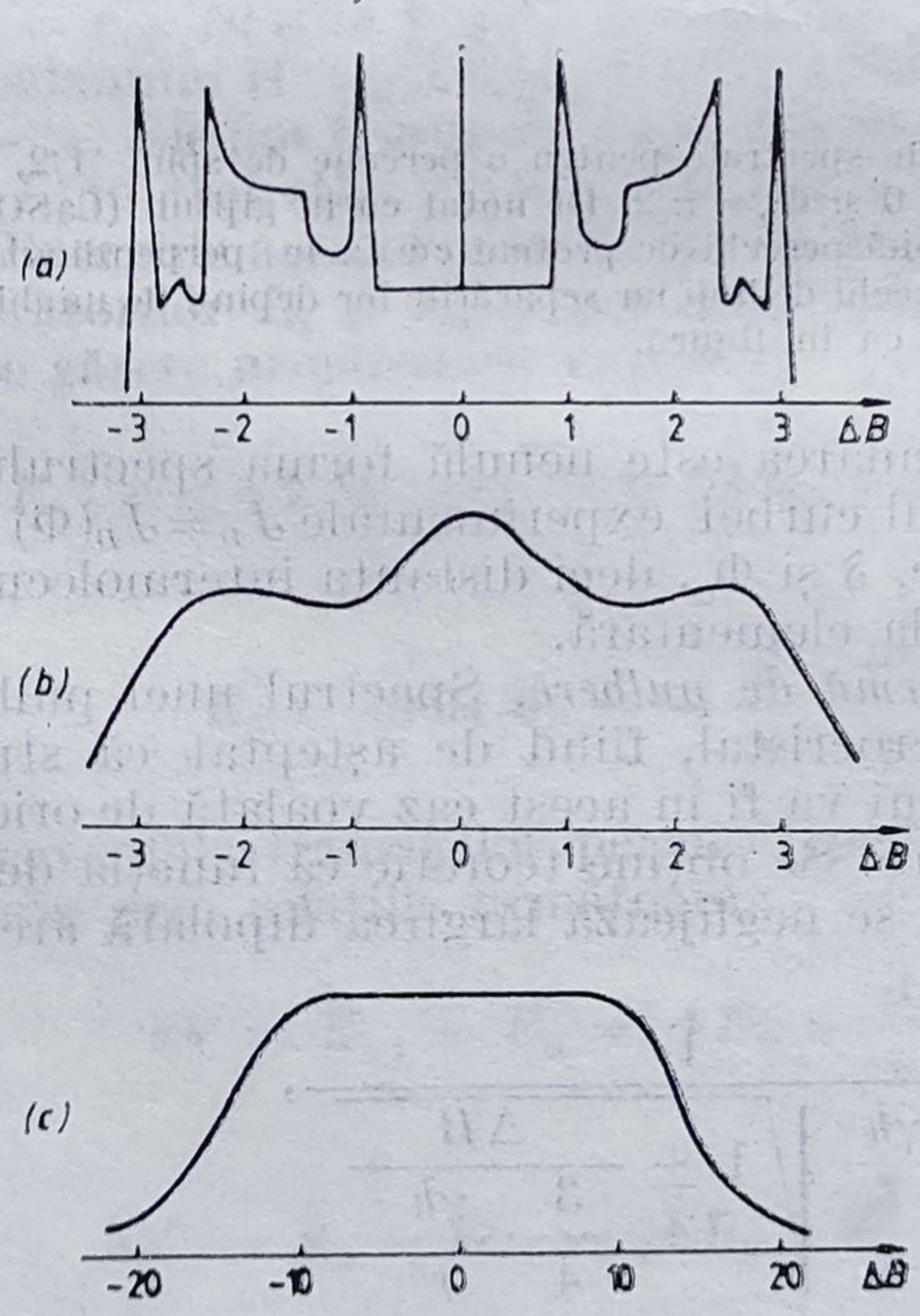


Fig. 2.33. — Spectrul calculat neglijînd lărgirea dipolară (*a*) și spectrul lărgit dipolar (*b*) pentru o probă policristalină care conține grupe de cîte trei nuclee echivalente de spin 1/2. Spectrul (*c*) este similar spectrului (*b*) dar pentru un sistem de patru nuclee.

lărgirii dipolare constă dintr-o linie centrală și trei perechi de linii situate simetric față de aceasta. Separările dintre aceste linii depind atît de dimen-

siunile și forma triunghiului internuclear, cît și de orientarea relativă a triunghiului față de cîmpul aplicat. Același sistem nuclear, dar într-o probă policristalină, are spectrul de formele arătate în figura 2.33 *a* și *b*.

Sistemele cu mai multe nuclee vor avea spectre mult mai complicate, dar care din punct de vedere experimental au aspectul unei linii largi nerezolvate (fig. 2.33 *c*), deci care nu oferă posibilități de investigare structurală.

Din spectrele sistemelor de trei nuclee se pot în anumite condiții determina distanțele și orientările axelor internucleare, dar pentru sisteme cu mai multe nuclee informațiile se pot obține numai din momentul secund și dependența lui de temperatură.

2.3.2.4. STRUCTURA FINĂ A SEMNALELOR DE RMN DATORATĂ INTERACȚIEI ELECTRICE DE CUADRUPOL

Pentru simplificare, se va considera un sistem de nuclee cuadrupolare care nu interacționează magnetic între ele (deci cîmp magnetic dipolar nul), dar care sînt plasate într-o rețea în care cîmpul electric intern are simetria axială. Nivelele de energie ale acestui sistem în prezența unui cîmp magnetic exterior B_0 sînt date de relația

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m + [eQ/4I(2I-1)]\cdot[3m^2 - I(I+1)]\,V_{zz}, \qquad (2.129)$$

unde cu m sînt notate valorile proprii ale operatorului I_z, deci $m = -I, -I+1, \ldots, I-1, I$, iar V_{zz} este gradientul cîmpului electric intern după direcția cîmpului magnetic.

Conform regulii de selecție $\Delta m = \pm 1$, rezultă că frecvențele semnalelor de RMN sînt date de expresia

$$\nu_{m,m-1} = \nu_0 + \frac{3}{4h}\cdot\frac{eQ}{I(2I-1)}\cdot(2m-1)\,V_{zz} \qquad (2.130)$$

unde $\nu_0 = (\gamma/2\pi)B_0$ este frecvența Larmor. Utilizînd această expresie, semnalele de RMN pentru cîteva valori ale spinului nuclear arată ca în figura 2.34, observîndu-se separările produse de așa zisul cuplaj cuadrupolar.

În cazul monocristalelor de simetrie axială și utilizînd scalarul eq definit prin relația

$$eq = \int \rho(3\cos^2\theta - 1)\, r^{-3}\, \mathrm{d}V,$$

unde θ este unghiul dintre axa de simetrie și cîmpul aplicat, B_0, gradientul cîmpului electric are expresia

$$V_{zz} = (1/2)\, eq\, (3\cos^2\theta - 1) \qquad (2.131)$$

și deci frecvențele liniilor de RMN (relația (2.130)) devin dependente de orientarea monocristalului în raport cu cîmpul B_0. O ilustrare a dependenței de această orientare a scindării cuadrupolare este dată în figura 2.35 pentru nucleul $^{23}\mathrm{Na}(I = 3/2)$ dintr-o structură monocristalină. Utilizînd o astfel de dependență, se poate determina constanta de cuplaj cuadrupolar e_2Qq/h.

În cazul pulberilor semnalele sînt mult lărgite de orientarea haotică a axelor microcristalelor, ceea ce face ca ele să devină neobservabile în majoritatea cazurilor.

2.3.2.5. INTERPRETAREA SPECTRELOR DE RMN DE BANDĂ LARGĂ

Parametrii spectrelor de RMN în cazul solidelor sînt lărgimea și momentele semnalelor, cuplajul dipolar și cuplajul cuadrupolar.

Lărgimea și momentele, în special momentul secund, sînt utilizate pentru stabilirea formei semnalelor, iar dependența lor de temperatură permite, în multe cazuri, să se evidențieze tranzițiile de fază de ordinele întîi și doi.

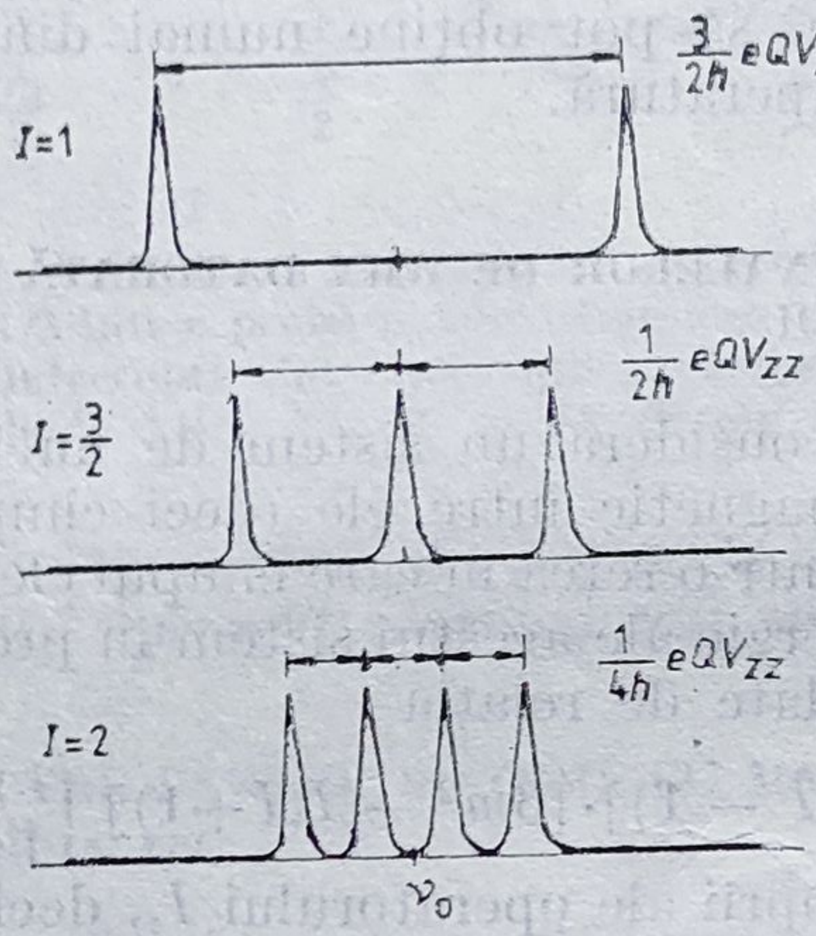


Fig. 2.34. — Forma spectrului de RM pentru un nucleu cuadrupolar aflat într-un cîmp electric axial. Se arată cazurile cînd spinul nuclear ia valorile 1, 3/2 și 2.

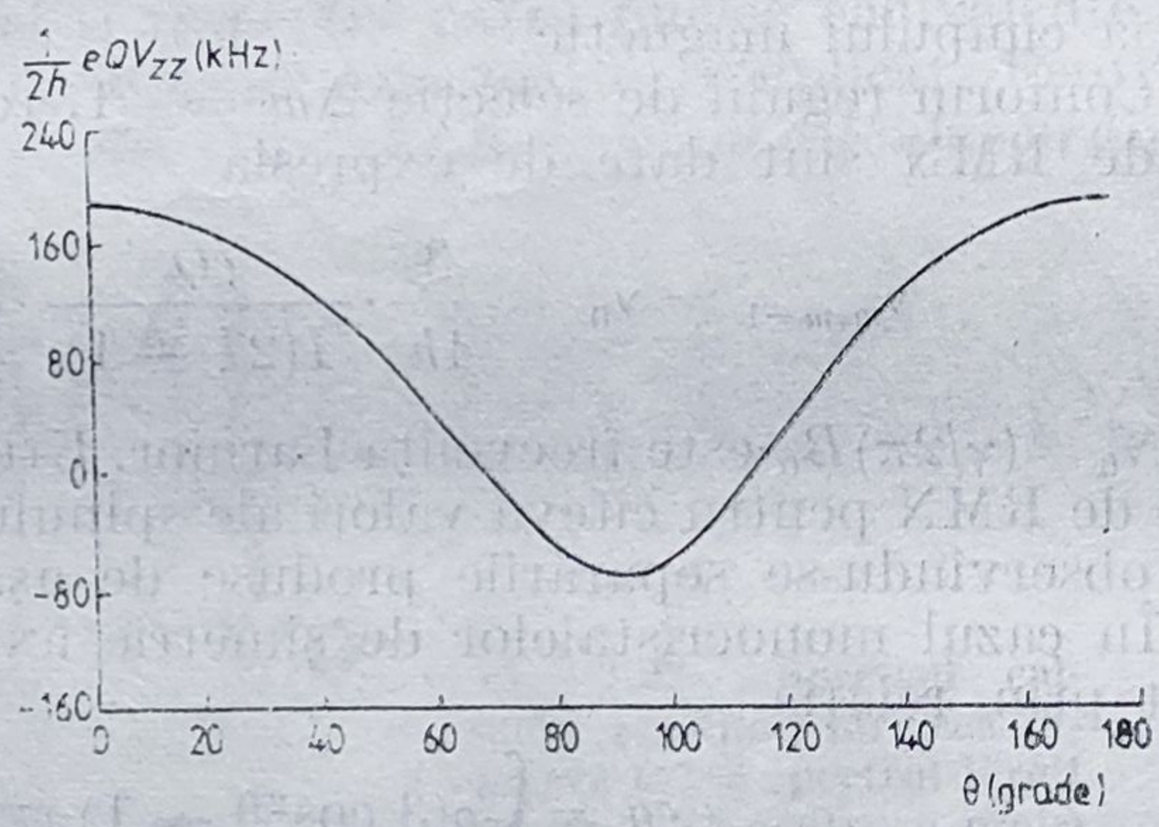


Fig. 2.35. — Dependența de unghiul θ a scindării semnalului nucleului ^{23}N dintr-un monocristal de nitrat de sodiu

Pentru monocristalele cu mai mult de trei nuclee magnetice în celulă, și pentru probe policristaline, momentul secund este singurul parametru măsurabil. Cum de obicei spectrele solidelor sînt obținute în modul de dispersie, relația de calcul a momentului secund experimental este următoarea

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 f'(\Delta)\, d\Delta, \qquad (2.132)$$

unde Δ este $(B - B_0)$ sau $(\nu_0 - \nu_0)$, în funcție de care mărime este baleiată.

Pentru ca momentele determinate să fie reale, deci utile în analiza structurală, trebuie luate următoarele precauții experimentale: — evitarea efectelor de saturare și de neuniformitate a cîmpului magnetic

aplicat, — asigurarea unui raport semnal/zgomot cît mai mare, și — utilizarea unei modulații de amplitudine mică în raport cu lățimea semnalelor.

Cuplajul dipolar este măsurabil de regulă numai pe monocristale, unde prezintă o dependență de orientarea acestora în raport cu cîmpul magnetic aplicat. Conform expresiilor 2.127, cuplajul dipolar poate furniza informații asupra mărimii și orientării axelor internucleare. Acest procedeu este utilizat în special pentru localizarea în cristale a atomilor de hidrogen întrucît spectrele de difuzie de raze X ale acestora sînt slabe în intensitate.

Cuplajul cuadrupolar este, de asemenea, observabil numai pe monocristale. Măsurarea lui experimentală permite obținerea de informații extrem de utile și greu de obținut prin alte metode asupra cîmpului electric molecular.

2.3.3. SPECTRELE SOLIDELOR DIAMAGNETICE

2.3.3.1. UTILIZAREA SPECTRELOR SOLIDELOR CRISTALINE

Spectrele solidelor cristaline, în special de tip anorganic, au fost utilizate în studii privind apa de cristalizare, starea de coordinație a unor elemente, stările de ordine-dezordine și cîmpul electric molecular sau cristalin.

Studiul apei de cristalizare. Măsurătorile de cuplaje dipolare și studiul dependenței lor de orientarea monocristalelor pot fi utile în stabilirea distanțelor interprotonice și a orientării axelor lor, iar măsurătorile asupra lărgimii semnalelor permit concluzii despre mobilitatea moleculelor de apă. În acest sens au fost studiate foarte multe minerale de tipul silicaților și zeoliților.

Starea de coordinație a unui element poate influența parametrii spectrali, deci, invers, poate fi stabilită spectral. De exemplu, în cazul borului, al cărui nucleu ^{11}B este cuadrupolar, s-a găsit că în stări de coordinație trigonală cuplajul cuadrupolar este de 2,5 ÷ 2,6 MHz, în timp ce în stări tetragonale este de numai 0,3 ÷ 0,7 MHz și chiar de 0,5 ÷ 0,1 MHz dacă ionii tetragonali sînt izolați între ei.

Distanțele internucleare se pot determina în special din cuplajele dipolare, dar și din momentele secunde (avînd în vedere expresiile (2.120) ale lui Van Vleck). De exemplu, la clorura de amoniu momentul secund al semnalului protonilor la 88 K este de 53,6 Gs^2. Știind geometria ionului de amoniu și eliminînd aportul nucleelor ^{14}N, ^{35}Cl și ^{37}Cl, s-a găsit că protonii contribuie la momentul secund cu 45,3 Gs^2, și deci conform relațiilor (2.120) se poate aprecia distanța proton-proton.

2.3.3.2. SPECTRELE POLIMERILOR

Studiile polimerilor prin această metodă de RMN se referă în general la nucleele ^1H și mult mai rar la alte nuclee.

Dispunerea dezordonată a atomilor și faptul că macromolecula este un lanț de „molecule care se repetă" fac ca în polimeri să nu se poată izola sisteme simple de nuclee magnetice, adică nu se poate face o distincție netă între vecini apropiați și vecini îndepărtați. Aceasta înseamnă că lăr-

girea dipolară este comparabilă cu cuplajul dipolar, deci spectrele polimerilor constau dintr-o singură linie largă, similară cu aceea a sistemelor formate din mai mult de trei nuclee (fig. 2.33 *c*).

Pe de altă parte, structura polimerilor este mai puțin rigidă decît structura cristalină propriu-zisă în sensul că rotațiile grupelor laterale se mențin pînă la temperaturi destul de joase, iar lanțul principal devine mobil pe segmente chiar la temperaturi mai mici decît temperatura de topire. O consecință a acestor mișcări este îngustarea serioasă a semnalelor.

Distanțele internucleare medii se pot estima comparînd valorile calculate ale momentului secund (relațiile (2.120)) cu valorile experimentale (relația (2.132)).

Momentul secund se poate însă aprecia teoretic numai în două situații : cînd atît lanțul principal, cît și grupele laterale, sînt perfect rigide, deci la temperaturi suficient de joase, și cînd lanțul principal este rigid iar grupele laterale sînt perfect mobile.

Momentul secund experimental, ca și lărgimea semnalelor, depinde de temperatură conform celor spuse în paragraful 2.3.2.2, deci prezentînd paliere și salturi. Această dependență se manifestă oarecum diferit la elastomeri față de polimerii rigizi.

Elastomerii. Momentul secund experimental în cazul unui elastomer, de exemplu cauciucul natural, depinde de temperatură ca în figura 2.36 *a*. Această dependență se interpretează după cum urmează :

— palierul de la temperaturi joase corespunde stării complet rigide și coincide destul de bine cu valoarea calculată,

— descreșterea relativ abruptă de la aproximativ 100 K se datorează începutului rotațiilor grupelor laterale (în cazul cauciucului natural, grupele metil),

— palierul intermediar corespunde stării în care lanțul principal este rigid iar grupele laterale se rotesc liber și de asemenea coincide cu valoarea calculată,

— descreșterea de la aproximativ 220 K se datorează începutului mișcării segmentelor de lanț, deci se corelează cu tranziția sticloasă.

Momentul secund de valoare foarte scăzută la temperaturi mai mari decît temperatura de tranziție sticloasă explică de ce semnalele elastomerilor solizi sînt mult mai înguste la temperatura camerei decît ale polimerilor rigizi, unde mișcarea segmentelor de lanț începe la temperaturi mai mari decît cele normale.

De notat că în cazul elastomerilor care nu au grupe laterale, cum ar fi de exemplu polibutadiena, nu apare descreșterea intermediară a momentului secund.

Polimerii rigizi. Dependența de temperatură a momentului secund pentru polimerii rigizi este similară cu aceea a elastomerilor cu diferența că salturile sînt deplasate spre temperaturi mai ridicate. În figura 2.36 *b* se prezintă o astfel de dependență pentru semnalul nucleelor de fluor din teflonul cristalin (de fapt ordonat). Este de precizat că saltul de la aproximativ 200 K se datorează unor ingrediente întrucît teflonul (politetrafluoretilena) nu posedă grupe laterale.

Se observă în cazul polimerilor rigizi că valorile experimentale și cele calculate pentru momentul secund diferă între ele destul de mult.

Una din problemele de morfologie rezolvată cu ajutorul spectrelor de bandă largă este determinarea raportului dintre fazele rigidă (cristalină) și mobilă (amorfă) din polietilenă. Aceasta se bazează pe faptul că la

temperatura camerei semnalul protonilor din polietilenă este o suprapunere de trei semnale : semnalul larg (I) atribuit fazei cristaline, semnalul de lărgime medie (II) atribuit fazei amorfe și al treilea (III) atribuit grupelor lateraie și care este cel mai ascuțit (fig. 2.37).

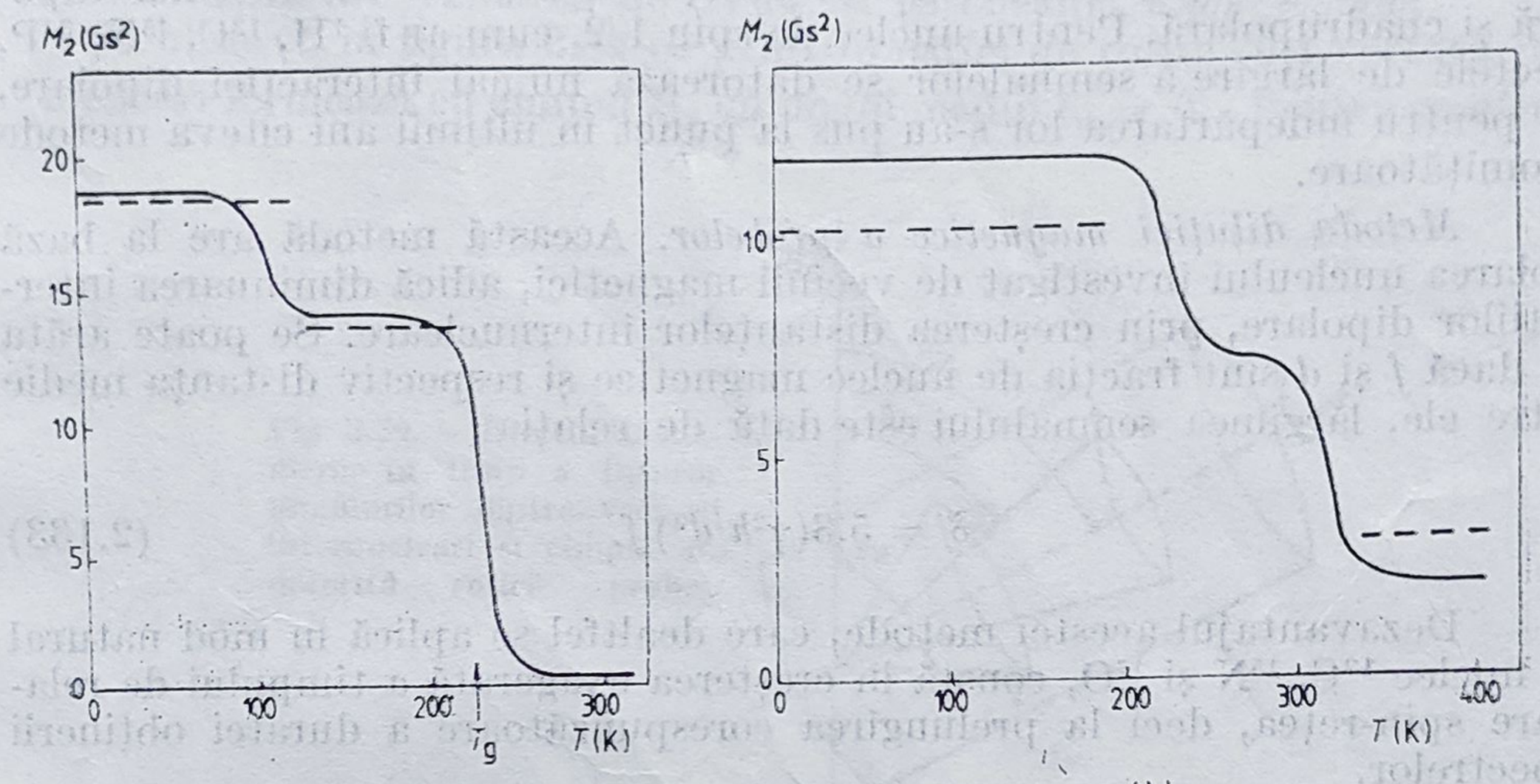


Fig. 2.36. — Dependența de temperatură a momentului secund la elastomeri (*a*) și polimeri rigizi (*b*). Curba *a* aparține cauciucului natural (poliizopren *cis*), iar curba *b* teflonului (politetrafluoretilena) cristalin. Cu linie întreruptă sînt indicate valorile calculate ale momentului secund pentru structura complet rigidă și respectiv grupe laterale mobile pe graficul *a*, și structură complet rigidă și segmente mobile de lanț pe graficul *b*.

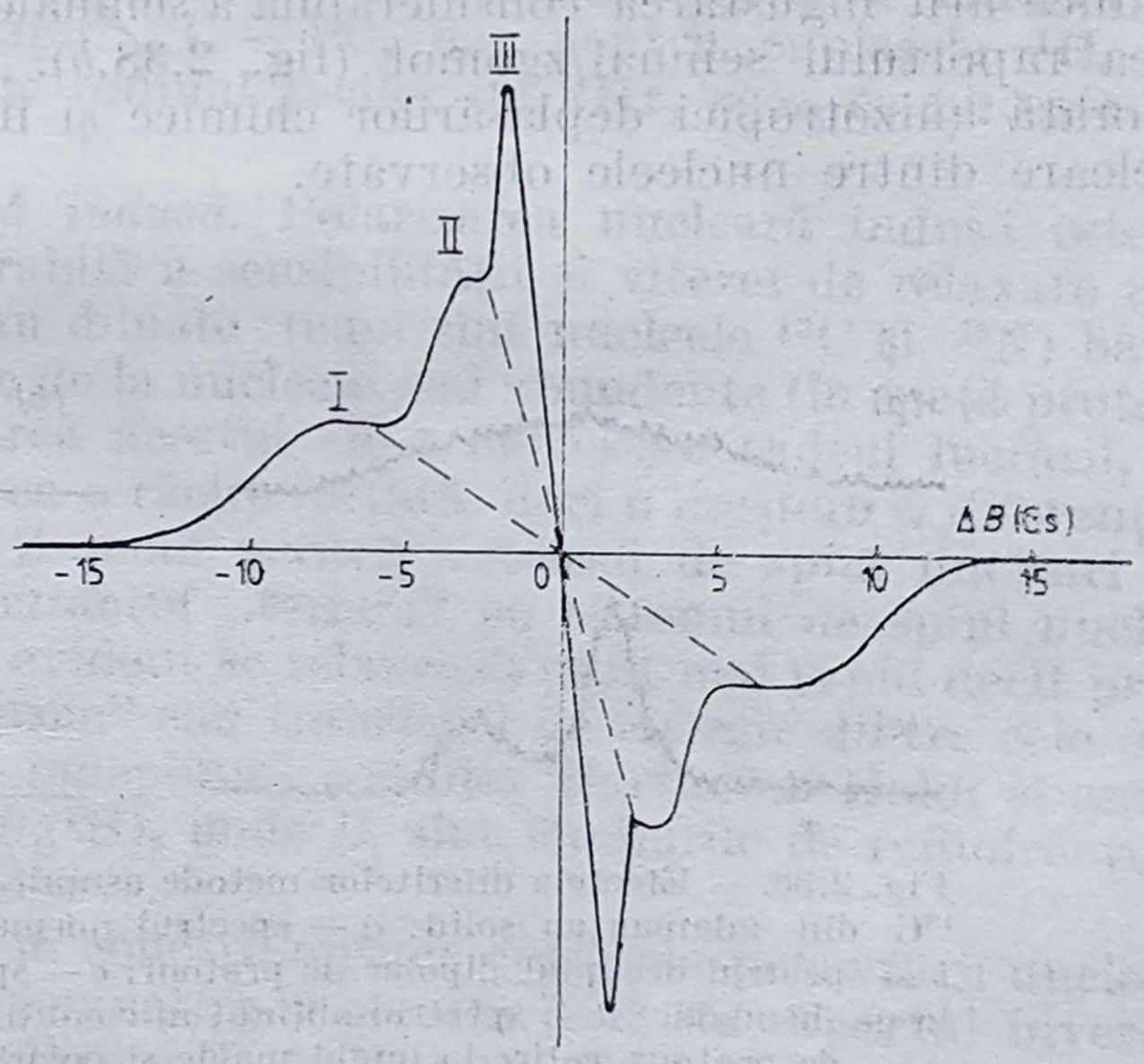


Fig. 2.37. — Spectrul protonilor sub forma derivatei curbei de absorbție pentru polietilena de joasă densitate la temperatura camerei.

În concluzie se poate aprecia că în cazul polimerilor, dependența de temperatură a lărgimii semnalelor de RMN permite să se determine temperaturile de tranziție, stările de mișcare moleculară și energiile de activare ale acestor mișcări.

2.3.3.3. SPECTRE DE RMN DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE PE SOLIDE

Observarea în spectrele solidelor a parametrilor spectrali de înaltă rezoluție, deplasarea chimică și cuplajul indirect dintre spinii nucleari, este în principiu posibilă dacă s-ar îndepărta efectele interacțiilor dipolară și cuadrupolară. Pentru nuclee de spin 1/2, cum ar fi ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P, efectele de lărgire a semnalelor se datorează numai interacției dipolare, iar pentru îndepărtarea lor s-au pus la punct în ultimii ani cîteva metode promițătoare.

Metoda diluției magnetice a probelor. Această metodă are la bază izolarea nucleului investigat de vecinii magnetici, adică diminuarea interacțiilor dipolare, prin creșterea distanțelor internucleare. Se poate arăta că dacă f și d sînt fracția de nuclee magnetice și respectiv distanța medie între ele, lărgimea semnalului este dată de relația :

$$\delta = 5{,}3(\gamma^2 h/d^3)\, f. \tag{2.133}$$

Dezavantajul acestei metode, care dealtfel se aplică în mod natural la nuclee ^{13}C, ^{15}N și ^{17}O, constă în creșterea exagerată a timpului de relaxare spin-rețea, deci la prelungirea corespunzătoare a duratei obținerii spectrelor.

Decuplajul dipolar heteronuclear. Această metodă se aplică în special în spectrele nucleelor ^{13}C pentru îndepărtarea efectelor interacțiilor lor dipolare cu protonii. Realizarea experimentală a metodei este similară decuplajului de spin din spectrele de înaltă rezoluție, cu mențiunea că puterea de iradiere trebuie să fie de ordinul zecilor și chiar sutelor de watti, deci de $10^3 \div 10^5$ ori mai mare. Decuplajul dipolar de protoni produce atît îngustarea considerabilă a semnalelor nucleelor ^{13}C cît și creșterea raportului semnal/zgomot (fig. 2.38.*b*). Lărgimea reziduală este datorată anizotropiei deplasărilor chimice și interacțiilor dipolare homonucleare dintre nucleele observate.

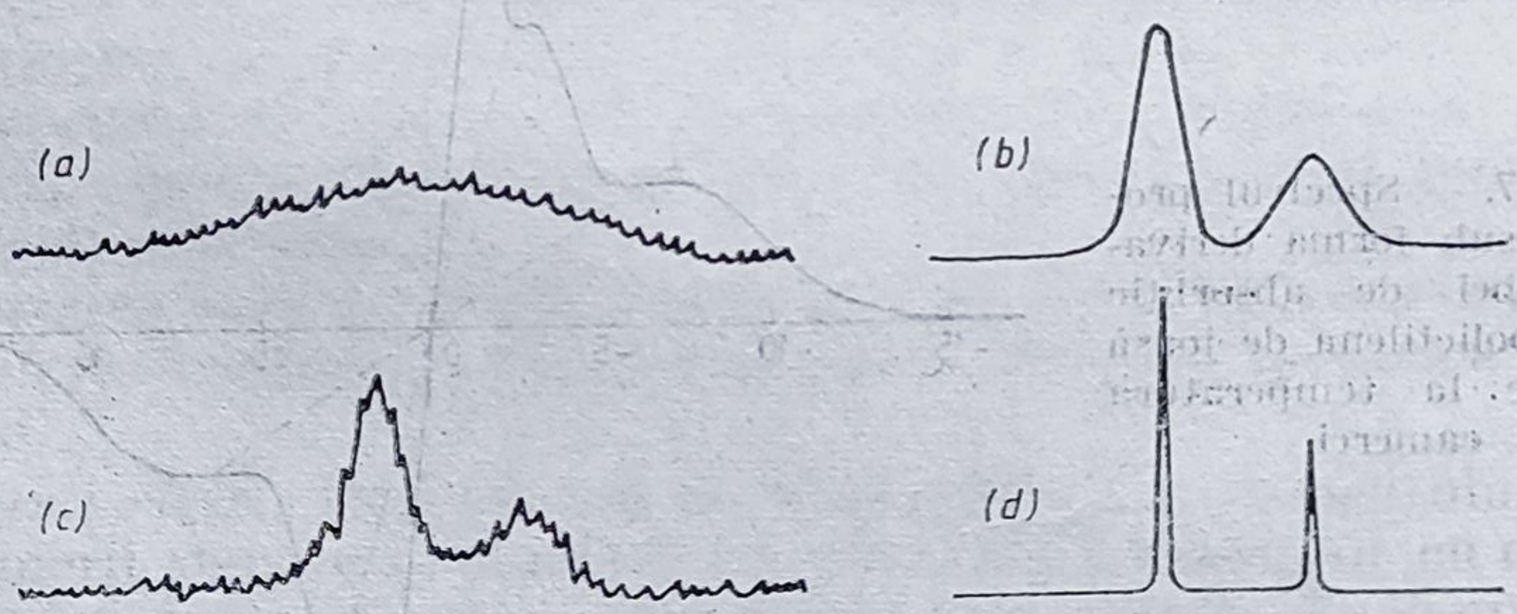


Fig. 2.38. — Efectele diferitelor metode asupra semnalelor nucleelor ^{13}C din adamantan solid: *a* — spectrul normal de bandă largă; *b* — spectrul decuplat dipolar de protoni; *c* — spectrul probei rotite la unghi magic; *d* — spectrul obținut în condiții de decuplaj dipolar de protoni, rotire la unghi magic și polarizare indusă.

Rotirea la unghi magic. Efectele interacțiilor dipolare homonucleare, interacțiilor electrice de cuadrupol și anizotropiei deplasărilor chimice pot fi diminuate și chiar eliminate prin rotirea probei după o axă care face cu cîmpul magnetic aplicat $\boldsymbol{B}_0$ unghiul θ_m care îndeplinește condiția

următoare

$$3\cos^2\theta_m - 1 = 0. \tag{2.134}$$

Acest unghi are valoarea de 54°44′ și se cheamă *unghi magic*.

Se observă în figura 2.39 că printr-o astfel de rotire toți vectorii internucleari formează cu cîmpul $\boldsymbol{B}_0$ un unghi mediu $\overline{\theta_{ij}} = \theta_m$. Pentru ca efectele

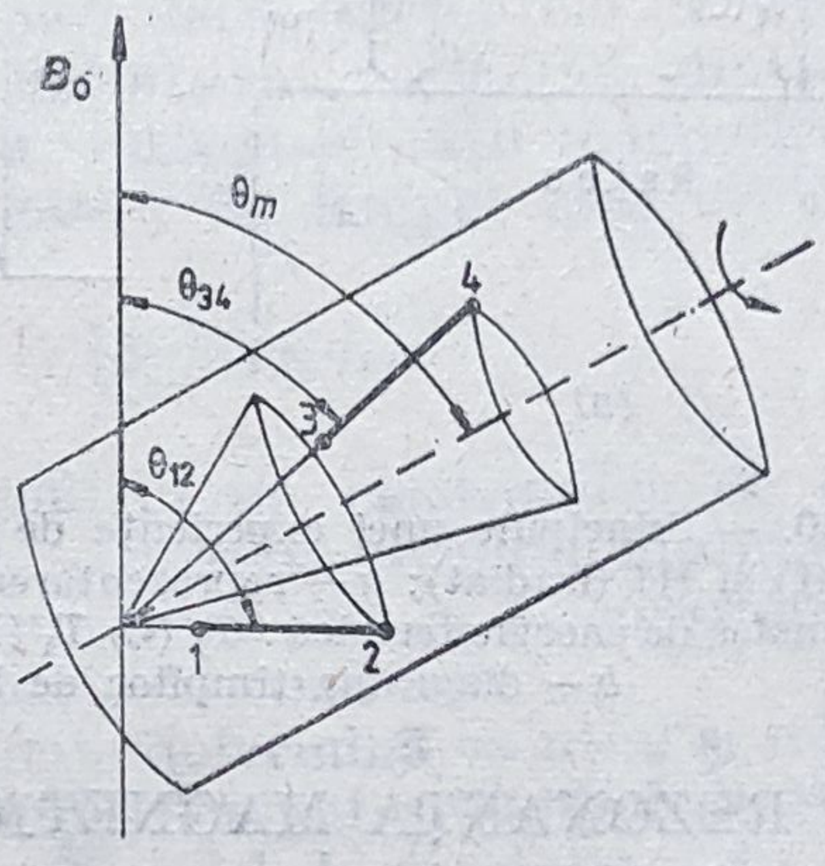


Fig. 2.39. — Efectul de mediere în timp a tuturor unghiurilor dintre vectorii internucleari și cîmpul B_0 datorită rotirii probei.

interacțiilor dipolare și cuadrupolare și ale anizotropiei ecranării magnetice să fie cît mai bine mediate la zero, frecvența rotației trebuie să depășească valoarea în unități de frecvență a energiilor acestor interacții. De exemplu, frecvențe de rotire de cîțiva kHz sînt suficiente pentru îndepărtarea cuplajelor dipolare de tipul $^{13}C - {}^{13}C$, dar pentru cuplajele $^{1}H - {}^{1}H$ sînt necesare frecvențe de ordinul zecilor de kHz, ceea ce nu este încă posibil tehnic.

Polarizarea nucleară indusă. Polarizarea nucleară indusă este un efect de creștere considerabilă a sensibilității și vitezei de relaxare magnetică a nucleelor rare sau diluate (cum sînt nucleele ^{13}C și ^{15}N) bazată pe transferul de polarizare de la nucleele mai abundente (în speță protonii) la nucleele rare. Explicarea acestui efect depășește cadrul lucrării, dar intuitiv el poate fi privit ca o răcire forțată, deci o creștere a diferențelor de populații a nivelelor Zeeman pentru sistemul de spini nucleari rari (de exemplu ^{13}C) prin contactul „termic" cu sistemul de spini nucleari denși (de regulă ^{1}H), care evident se relaxează mult mai rapid decît primii (fig. 2.40). Contactul „termic" sau transferul de energie dintre cele două sisteme are loc dacă este îndeplinită condiția Hartmann-Hahn și anume $\gamma(^{13}C) \cdot B_1(^{13}C) = \gamma(^{1}H) \cdot B_1(^{1}H)$, unde B_1 sînt cîmpurile de radiofrecvență pentru excitarea tranzițiilor.

Se demonstrează că în condiții optime creșterea polarizării nucleelor rare și deci a raportului semnal/zgomot este dată de raportul invers al momentelor magnetice, adică $\mu(^{1}H)/\mu(^{13}C) = \gamma(^{1}H)/\gamma(^{13}C) \simeq 4$.

Metodele de mai înainte necesită spectrometre special destinate care să realizeze cîmpurile foarte intense de decuplaj dipolar heteronuclear, să fie asistate de calculatoare pentru programarea și controlul pulsurilor de excitare a tranzițiilor și prelucrarea Fourier a inducției nucleare și să fie echipate pentru tehnica rotirii rapide și la unghi magic a probelor.

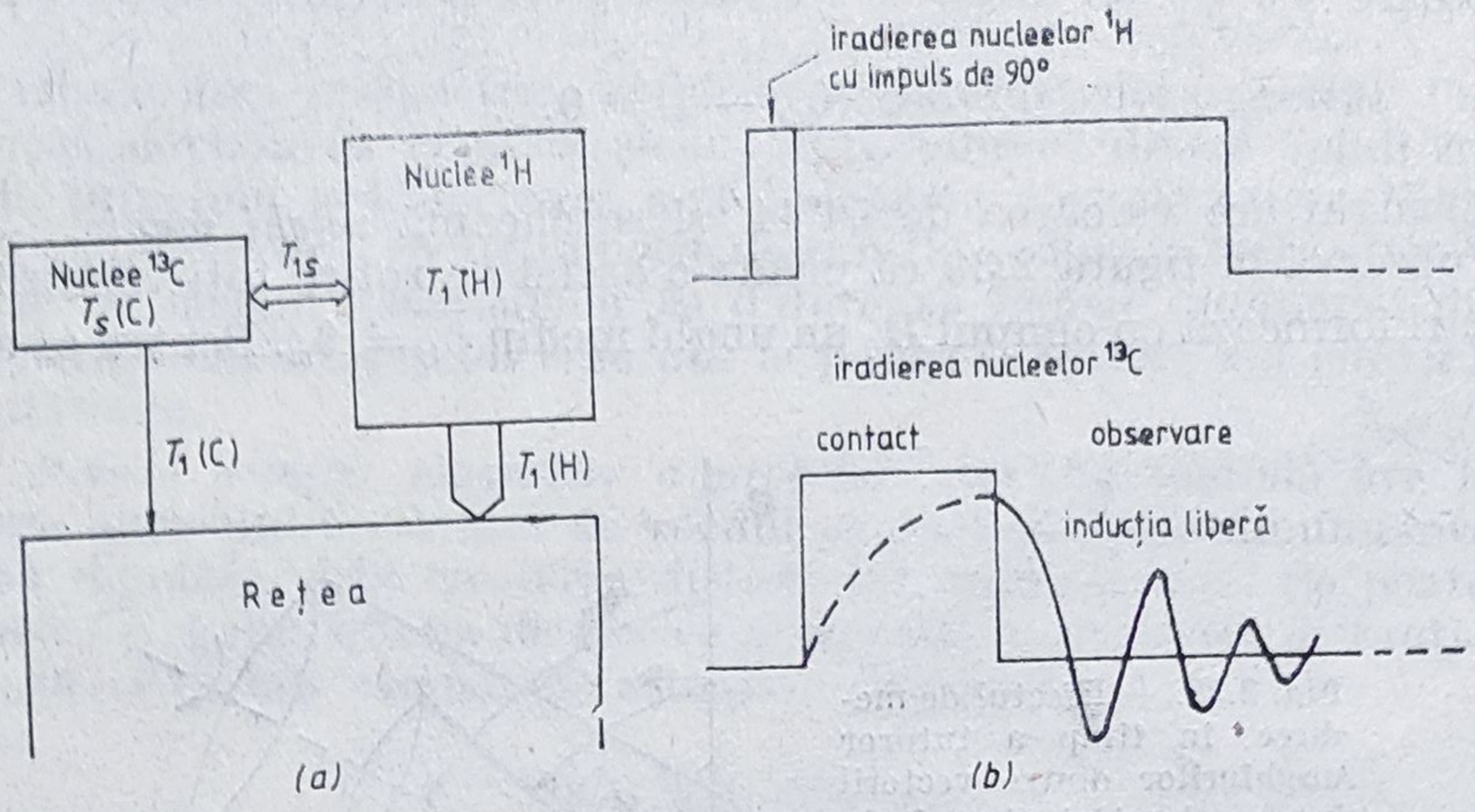


Fig. 2.40. — Principiile unei experiențe de polarizare indusă între nucleele ^{13}C (observat) și ^{1}H (iradiat): *a* — reprezentarea rezervoarelor termice și a timpilor de transfer de energie termică: T_1 (C), T_1 (H), iar T_{1S} notînd timpul de contact; *b* — diagrama timpilor de iradiere și observare.

2.3.4. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN ALTE SOLIDE

2.3.4.1. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN METALE NEMAGNETICE

Generalități. Semnalele de RMN ale metalelor nemagnetice sînt la temperatura camerei mult mai înguste decît semnalele solidelor neconductoare, apropiindu-se în ceea ce privește lărgimea de lichidele diamagnetice. Această îngustare a fost explicată de Korringa prin faptul că relaxarea spin-rețea se face în principal prin electronii de conducție.

Un alt efect al electronilor de conducție este deplasarea Knight a frecvenței de RMN, care înseamnă de fapt diferența dintre frecvențele de RM ale aceluiași nucleu aparținînd unei structuri metalice și respectiv unui ion solvatat. Deplasarea Knight este utilă în studiul stărilor de energie a electronilor de conducție, în timp ce studiul relaxării spin-rețea poate conduce la informații asupra distribuției acestora în volumul metalului.

Un al treilea efect, datorat tot electronilor de conducție, este limitarea adîncimii de pătrundere a cîmpului de radiofrecvență la mai puțin de 10^{-2}mm (efectul „skin"). Acest efect are două consecințe în fenomenul de RMN : unul de diminuare corespunzătoare a semnalului de absorbție și altul, de distorsionare a formei semnalului, care devine în cazul probelor groase o combinație între modurile de absorbție şi dispersie. Această distorsionare poate fi însă evitată dacă proba investigată este, fie sub formă de film subțire, fie sub formă de pulbere fină dispersată într-un mediu nemetalic şi nemagnetic.

În sfîrșit o altă caracteristică a fenomenului de RMN în metale, amintită deja în paragraful 2.3.2.1, este îngustarea puternică a semnalelor datorită difuziei atomilor. De exemplu, lărgimea semnalului de RM al nucleelor ^{23}Na în sodiu metalic prezintă o descreştere bruscă, de la aproximativ 2,4 Gs la sub 0,1 Gs, cînd temperatura depăşeşte 190 K. Astfel de efecte se întîlnesc şi în solide organice (neconductoare), unde sînt explicate prin salturi în mobilitatea grupelor şi segmentelor moleculare.

Întrucît în metale nu se poate vorbi de mișcări de translație a moleculelor astfel de scăderi în lărgimea semnalelor au fost asociate cu apariția fenomenelor de difuzie.

Deplasarea Knight a frecvenței de RMN în metale. Primele observații asupra frecvenței de RMN în metale au condus la următoarele concluzii: ca și în lichidele diamagnetice, deplasarea frecvenței de RMN este proporțională cu cîmpul magnetic aplicat B_0, și această deplasare, exprimată prin raportul $\Delta B/B_0$, crește cu numărul atomic, de exemplu de la $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ pentru ^{7}Li la $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ pentru ^{207}Pb.

Aceste deplasări sînt mai mari decît diferențele de susceptibilitate magnetică a substanțelor și se datorează interacției dintre nuclee și electronii de conducție, mai exact susceptibilității magnetice locale (din apropierea nucleului). Expresia găsită de Knight este următoarea

$$\Delta B/B_0 = (8\pi/3)\chi_p a_F, \tag{2.135}$$

unde $\chi_p = (3/2)\mu_B^2 p\,(1/E_F)$ este contribuția electronilor de conducție la susceptibilitatea macroscopică, E_F — energia nivelului Fermi, p — numărul electronilor de valență pentru un atom iar a_F — constanta de cuplaj dintre nucleul observat și electronii de conducție.

Întrucît electronii de conducție determină esențial și relaxarea spin-rețea, este de așteptat ca deplasarea Knight și timpul de relaxare spin-rețea T_1 să se coreleze între ele. O astfel de corelație a fost stabilită de Korringa sub forma relației următoare

$$T_1 \left(\frac{\Delta B}{B_0}\right)^2 = \frac{\hbar G}{\pi k T}\left(\frac{\mu_B I}{\mu}\right)^2 = \frac{\text{constant}}{T}, \tag{2.136}$$

unde G este un factor numeric de ordinul unităților, T — temperatura absolută, iar I și μ spinul și momentul magnetic nuclear.

Măsurătorile de deplasări Knight și de timpi de relaxare spin-rețea pot fi utile pentru determinarea constantelor de cuplaj a_F, care la rîndul lor dau informații asupra structurii benzilor energetice ale electronilor de conducție.

Semnalele de RMN în metale topite. S-a găsit că lărgimea semnalelor în metalul topit nu diferă prea mult de lărgimea caracteristică stării solide la temperaturi la care sînt prezente fenomenele de difuzie. Aceasta se explică prin faptul că trecerea de la solid la lichid a unui metal implică numai o mică discontinuitate în densitate. Pentru informare, valorile lărgimii semnalelor de RMN pentru galiu, rubidiu, cesiu, sodiu în stare lichidă sînt de ordinul zecimilor de Gs.

S-a mai constatat că deplasarea Knight este similară pentru stările solidă și lichidă.

2.3.1.2. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN SOLIDE PARAMAGNETICE ȘI ANTIFEROMAGNETICE

Majoritatea studiilor de RMN pe substanțe paramagnetice se fac observînd nucleele de hidrogen și fluor și nu nucleele atomilor și ionilor paramagnetici deoarece ultimele sînt puțin sensibile și cu semnale foarte largi.

Un proton sau un nucleu de fluor, utilizat ca sodă în studiul substanţelor paramagnetice, suferă cel puţin două efecte datorate speciilor paramagnetice : unul de creştere a vitezei de relaxare spin-reţea şi altul de lărgire a semnalului datorită interacţiilor magnetice dipolare.

Deşi se reorientează mai rapid decît momentele magnetice nucleare, momentele magnetice ale speciilor paramagnetice nu se mediază la zero ci la valoarea medie $\overline{\mu} = \mu^2 B_0/3kT$, care pentru $B_0 = 1$ T şi $T = 300$ K este de ordinul magnetonului nuclear. Această magnetizare medie produce un cîmp magnetic local care, depinzînd de poziţia nucleului sondă în celula elementară a reţelei face sa semnalul acestuia să devină scindat. Scindările sînt de ordinul produsului $\overline{\mu} \cdot r^{-3}$, unde r este distanţa dintre nucleul sondă şi specia paramagnetică şi cresc evident cu scăderea temperaturii fiind de $1 \div 10$ Gs la temperatura camerei şi de $10^2 \div 10^3$ Gs la temperaturi joase. La temperaturi normale şi mai mari scindările acestea pot să nu fie observate datorită lărgimii semnalelor. Cum cîmpul magnetic local datorat speciilor paramagnetice are o expresie similară cu cîmpul magnetic dipolar creat de nuclee, adică $B_P = \overline{\mu}(3\cos^2\theta - 1)r^{-3}$, unde r este vectorul nucleu — specie paramagnetică iar θ unghiul dintre acest vector şi cîmpul aplicat B_0, este evident că scindarea dipolară paramagnetică va depinde de r şi θ, deci spectrul se va modifica la schimbarea orientării monocristalului în raport cu cîmpul aplicat B_0 în mod similar cu structura fină a spectrelor RMN pe monocristale diamagnetice (paragraful 2.3.2.3).

Pentru exemplificare în figura 2.41 se prezintă dependenţa de orientare a semnalului protonilor apei dintr-un monocristal de clorură cuprică, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Se observă că acest semnal este scindat asimetric, frecvenţa corespunzătoare apei pure în condiţiile din figura 2.41 fiind de 31, 66 MHz.

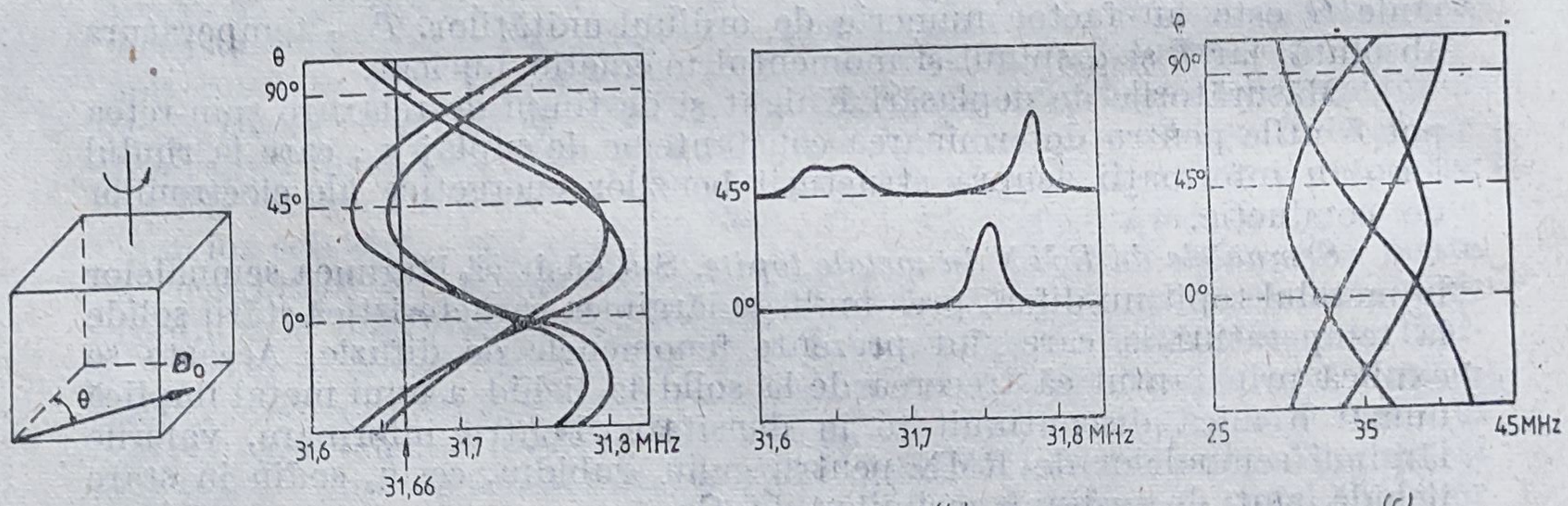


Fig. 2.41. — Semnalele de RMN pentru protonii unui monocristal de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ într-un cîmp exterior de 7500 Gauss: *a* — dependenţa frecvenţelor de RMN de orientarea cristalului paramagnetic în raport cu cîmpul magnetic aplicat; *b* — spectrele cristalului paramagnetic la două unghiuri $\theta = 0$ şi 45°; *c* — dependenţa frecvenţelor de RMN de orientarea cristalului antiferomagnetic. Temperatura este de 14,3 K pentru figurile *a* şi *b* şi sub 4,1 K în *c*.

În cazul clorurii cuprice ar mai fi de menţionat că spectrele de RM ale protonilor au pus clar în evidenţă trecerea de la starea paramagnetică la starea antiferomagnetică la temperatura de 4,1 K. Aceasta s-a făcut atît observînd saltul de creştere a mărimii scindărilor, deci valoarea crescută

(de aproape 100 ori) a momentului magnetic mediu al ionului paramagnetic, cît și din modificarea dependenței de orientare a scindării semnalelor (fig. 2.41 *c*).

2.3.4.3. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ ÎN SUBSTANȚE FEROMAGNETICE

Caracteristica principală a substanțelor feromagnetice este că intensitatea cîmpurilor magnetice interne este foarte mare ($10^5 \div 10^6$ Gs), deci frecvențele de RMN datorate acestor cîmpuri sînt mult mai mari decît frecvențele determinate de cîmpurile magnetice aplicate.

Nucleele investigate pot aparține fie atomilor rețelei fie unor impurități. Prima experiență a pus în evidență absorbția nucleului ^{57}Fe în cîmpul electric intern al fierului metalic la aproximativ 45 MHz.

Cîteva particularități ale rezonanței magnetice nucleare în feromagneți sînt următoarele:

1. Semnalele de RMN au în feromagneți atît frecvența, cît și intensitatea mult mai mari decît în substanțe dia- sau paramagnetice. Creșterea frecvenței este evident datorată cîmpului magnetic intern, iar creșterea intensității apare datorită faptului că intensitatea cîmpului de radiofrecvență B_1 (pentru observare) simțit efectiv de nucleu este și ea mult amplificată.

2. Interacțiile de schimb fac ca momentele magnetice nucleare să se cupleze cu undele de spin, ceea ce în ultimă instanță determină un cuplaj nucleu-nucleu asemănător cuplajului scalar din lichide dar cu deosebirea că este anizotropic, deci depinde de orientarea spinilor nucleari în raport cu vectorul magnetizare. Aceste efecte sînt mult mai intense cînd nucleul investigat se află în straturile frontieră dintre domenii.

3. S-a mai găsit că frecvența de RMN crește liniar cu presiunea aplicată din exterior.

Fenomenul de RMN în feromagneți permite să se determine în detaliu cîmpul magnetic intern, deci distribuția densității de spin. Alte aplicații sînt: verificarea teoriei undelor de spin, dacă se studiază magnetizarea la temperaturi joase, stabilirea tranzițiilor de fază de ordinul doi, dacă măsurătorile se fac în vecinătatea temperaturilor Curie și Néel, și studiul structurii de domenii.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
2. E.R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, 1955.
3. G.B. Benedek, *Nuclear Magnetic Resonance at High Pressure*, Wiley, New York, 1963.
4. N. Bloembergen, *Nuclear Magnetic Relaxation*, Benjamin, New York, 1961.
5. P. M. Borodina (editor, *Iadernîi Magnitnîi Rezonans*, Izdatelstvo Leningradskovo Universiteta, 1968.
6. F.A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance*, în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 9, Wiley, New York, 1968.
7. * * * Bruker-CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spining.
8. M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1970 și Izd. Mir, Moscova, 1972.
9. R. Grosescu, St. cerc. fiz., **20**, 1059 (1968).
10. H.S. Gutowsky, *Nuclear Magnetic Resonance*, în *Physical Methods of Organic Chemistry* (Weissberger A., editor), vol. I, partea IV, Interscience Publishers Inc., New York, 1960.

11. R.K. Harris, K.J. Packer, *NMR of Solids*, în *European Spectroscopy News*, *21*, 37 (1978).
12. S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*, Phys. Rev., **128**, 2042 (1952).
13. D.J.E. Ingram, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Butterworths. London, 1967.
14. W.D. Knight, Phys. Rev., **76**, 1259 (1949).
15. W.D. Knight, *Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals*, Solid State Physics, vol. 2, Academic Press, New York, 1956.
16. J. Korringa, *Nuclear Magnetic Relaxation and Resonance Line Shift in Metals*, Physica, **16**, 601 (1950).
17. E.T. Lippmaa, A.M. Alla, T.J. Pehk, *Solid-State High Resolution NMR Spectroscopy of Spin 1/2 Nuclei in Organic Compounds*. J. Am. Chem. Soc., **100**, 1930 (1979).
18. E.T. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhart, A.R. Grimmer, *Structural Studies of Silicates by Solid State High-Rezolution ^{29}Si NMR*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4889 (1980).
19. A.S. Marfunin, *Spectroscopia, Luminesţenţia i Radiaţionie Tentri v Minerallah*, Nedra, Moscova, 1975.
20. Al. Nicula, *Rezonanţa magnetică*, Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1980.
21. M. Reinhold, *High Resolution Solid-State NMR Spectroscopy*, în *International Laboratory*, **14**, 80 (1982).
22. J. Schaefer, E.O. Stejskal, R. Buchdahl, *Magic Angle ^{13}C NMR Analysis of Motion in Solid, Glassy Polymers*, Macromolecules, **10**, 384 (1977).
23. C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963.
24. W.P. Slichter, Fortsch. Hochpolym. Forsch., Adv. Polym. Sci., **1**, 35 (1958).
25. I.I. Slonim, A.N. Liubimov, *The NMR of Polymers*, Plenum Press, New York, 1970.
26. S.V. Vonsovski, *Magnetismul*, Edit. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1981

2.4. SPECTROSCOPIA DE REZONANŢĂ NUCLEARĂ DE CUADRUPOL

2.4.1. INTRODUCERE

Fenomenul de rezonanţă nucleară de cuadrupol (pe scurt RNC) este absorbţia de energie de radiofrecvenţă datorată tranziţiilor dintre nivelele energetice determinate de interacţia nucleelor cuadrupolare cu cîmpurile electrice interne neuniforme. Existenţa unor astfel de nivele implică atît proprietatea nucleelor de a avea momente electrice cuadrupolare nenule, cît şi plasarea acestora în cîmpuri electrice de gradient nenul şi stabil în timp. Aceasta înseamnă că rezonanţa nucleară de cuadrupol este posibilă pentru nuclee cu spinul I mai mare decît 1/2 şi care aparţin unor structuri rigide (stări solide) cu simetrie mai joasă decît cubică. În lichide şi gaze, unde orientările moleculelor sînt izotrope şi schimbabile rapid în timp, interacţia nucleelor cu cîmpurile electrice moleculare sau interacţia cuadrupolară (cum i se mai spune) contribuie numai la accelerarea relaxării spin—reţea, deci la lărgirea semnalelor de RMN.

Rezonanţa nucleară de cuadrupol nu este un fenomen de rezonanţă magnetică întrucît implică reorientarea momentului electric cuadrupolar al nucleului şi nu a momentului magnetic. Totuşi, reorientarea momentului electric cuadrupolar implică reorientarea spinului nuclear, deci o tranziţie de RNC este însoţită şi de o schimbare în orientarea momentului magnetic nuclear. Asta înseamnă că tranziţiile de RNC pot fi excitate cu un cîmp magnetic rotitor de frecvenţă adecvată, deci puse în evidenţă ca absorbţii de energie de radiofrecvenţă, ca şi tranziţiile de rezonanţă magnetică.

Rezonanța nucleară de cuadrupol nu presupune prezența cîmpului magnetic static B_0 întrucît nivelele energetice corespunzătoare ei sînt determinate de gradientul cîmpului electric intern. Prezența unui cîmp magnetic static va determina scindarea semnalelor RNC (fig. 2.42 *a*) întrucît energia de interacție magnetică Zeeman este aici mai mică decît energia interacțiilor electrice de cuadrupol. Cazul cînd raportul acestor energii este invers (fig. 2.42 b) a fost considerat în paragraful 2.3.2.4.

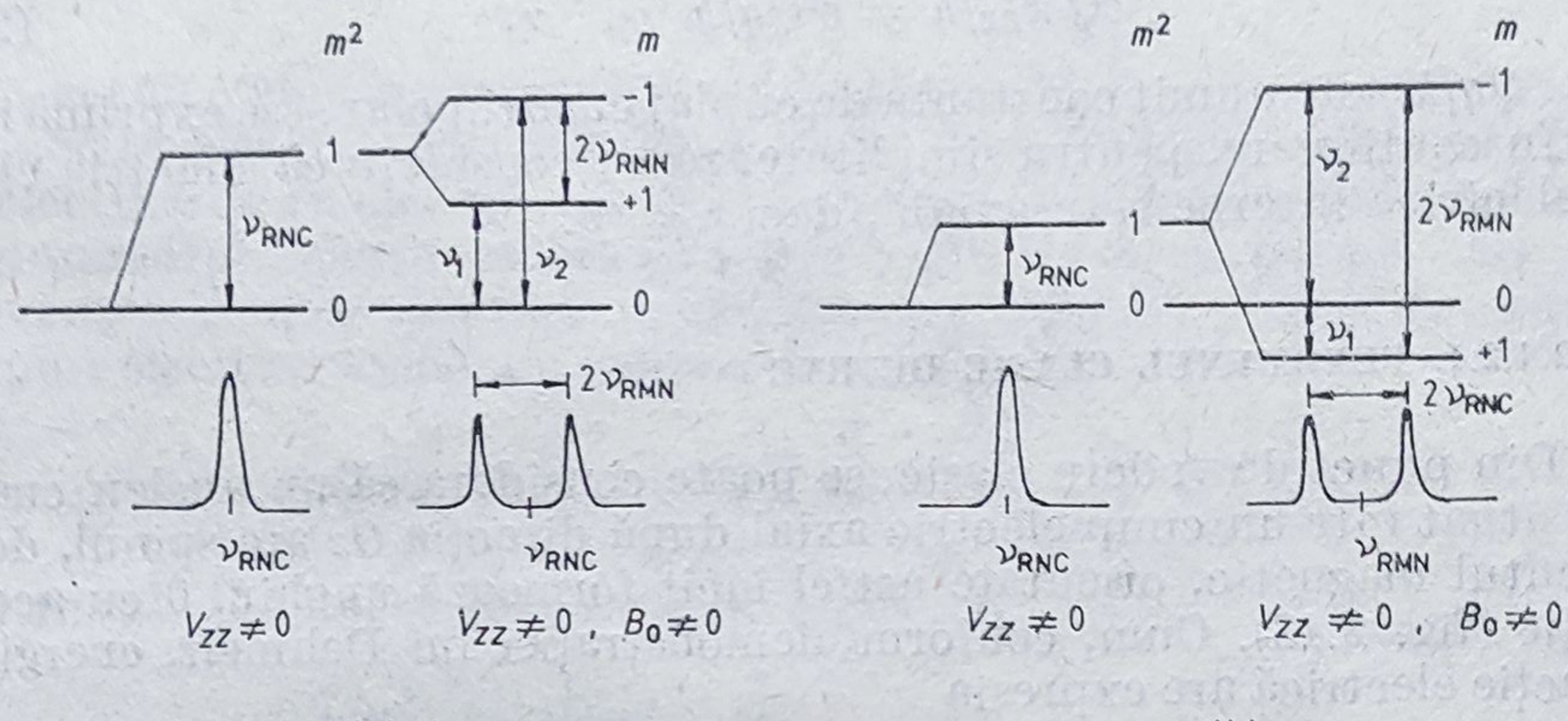


Fig. 2.42. — Scindarea nivelelor energetice și semnalelor de RNC și RMN pentru un nucleu cu spin $I = 1$, cînd: interacția electrică este mai mare (setul *a*) sau mai mică (setul *b*) decît interacția Zeeman. Scindările sînt date în unități de frecvență. Notații: $\nu_{RMN} = (\gamma/2\pi) B_0$; $\nu_{RNC} = (3/4) eQ V_{ZZ}$.

Aplicațiile fenomenului de RNC în analiza structurală rezultă din informațiile ce se pot obține despre cîmpurile electrice interne.

Ar fi de menționat că absorbții de RNC se pot obține și cu nuclee de spin 0 sau 1/2 dacă acestea sînt aduse în stări excitate.

Prima experiență de RNC a fost realizată de Dehmelt și Krüger în 1950, care au găsit că frecvențele semnalelor nucleelor ^{35}Cl și ^{37}Cl (ambele de spin 3/2) din trans-1, 2-dicloretilenă sînt de 35,40 și respectiv 27,96 MHz.

2.4.2 SPECTRE DE REZONANȚĂ NUCLEARĂ DE CUADRUPOL

Principalul parametru al spectrelor de RNC este frecvența semnalelor sau liniilor spectrale. Expresia acestei frecvențe se găsește din expresia interacției electrice dintre momentul cuadrupolar nuclear și gradientul cîmpului electric intern. Momentul electric cuadrupolar este un tensor de ordinul doi care, datorită simetriei nucleului și valabilității ecuației lui Laplace, poate fi înlocuit prin mărimea scalară eQ, unde Q are dimensiuni de arie și este de ordinul a 10^{-24} cm². Gradientul cîmpului electric la nucleu este, de asemenea, un tensor de ordinul doi, cu componentele

$$V_{XX},\ V_{YY} \text{ și } V_{ZZ},\ \text{unde } V_{XX} = -\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad \text{ș. a. m. d.}$$

În condițiile aplicării ecuației lui Laplace, $\Sigma\, V_{ii} = 0$, și a alegerii sistemului de coordonate astfel încît $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$, se definește parame-

trul de asimetrie η prin relaţia

$$\eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}},$$

astfel că energia interacţiei cuadrupolare poate fi descrisă prin următorii doi parametri

$$eQV_{zz}/h = e^2Qq/h \quad \text{şi} \quad \eta, \tag{2.137}$$

unde e^2Qq/h este numit constanta de cuplaj cuadrupolar şi se exprimă în Hz.

În continuare, pentru simplitate, se va considera că simetria cîmpurilor electrice interne este axială, deci $\eta = 0$.

2.4.2.1. FENOMENUL CLASIC DE RNC

Din punct de vedere clasic, se poate considera că un nucleu cuadrupolar situat într-un cîmp electric axial după direcţia Oz are spinul, deci şi momentul magnetic, orientate astfel încît formează unghiul θ cu această direcţie (fig. 2.43). Cum, conform demonstraţiei lui Dehmelt, energia de interacţie electrică are expresia

$$E = (1/2)e\,Q\,V_{zz}\,(3\cos^2\theta - 1), \tag{2.138}$$

deci depinde de unghiul θ, asupra nucleului va acţiona un cuplu $dE/d\theta$ care tinde să modifice unghiul θ, crescîndu-l sau micşorîndu-l după cum semnul lui eQ este pozitiv sau negativ. Nucleul fiind un sistem cu rotaţie proprie (de spin), va răspunde la acest cuplu printr-o precesie a momentului magnetic în jurul axei Oz, deci la fel ca în cazul fenomenului de RMN. Un cîmp magnetic de inducţie B_1 care se roteşte sincron cu momentul magnetic μ impune acestuia încă o precesie, anume chiar în jurul lui. Aceasta

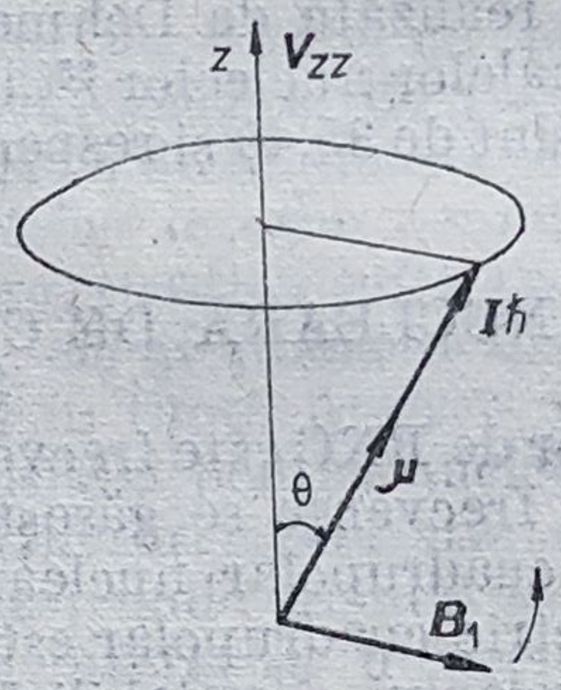


Fig. 2.43. — Precesia spinului magnetic nuclear în jurul axei gradientului cîmpului electric intern.

înseamnă modificarea unghiului θ, deci a energiei $E(\theta)$. Modificarea energiei $E(\theta)$ se face pe seama energiei cîmpului rotitor B_1, adică semnalul de RNC se pune în evidenţă ca o absorbţie din energia acestuia.

2.4.2.2. FRECVENŢELE SEMNALELOR DE RNC

Expresiile hamiltonianului, energiilor proprii şi frecvenţelor tranziţiilor de RNC se obţin din relaţiile (2.129) şi (2.130) luînd cîmpul magnetic B_0 şi frecvenţa Larmor ν_0 egale cu zero. Rezultă că energiile nivelelor ener-

getice și frecvențele de RNC au pentru cazul cîmpului electric intern cu simetrie axială ($\eta = 0$) următoarele expresii :

$$E_m = (eQV_{zz}/4I(2I-1))[3m^2 - I(I+1)] \qquad (2.139)$$

și respectiv

$$\nu_{m,m-1} = (3eQV_{zz}/4hI(2I-1))(2m-1), \qquad (2.139')$$

unde m sînt valorile proprii ale operatorului I_z.

Se observă că, întrucît E_m depinde de m^2, nivelele datorate interacției electrice de cuadrupol sînt degenerate și distanțate neegal unul de altul. Cum numărul cuantic azimutal poate varia conform relației $\Delta m = \pm 1$, frecvențele liniilor spectrale (semnalelor) pentru un nucleu de spin I, în cîmpuri electrice axiale cu expresiile următoare :

$$\nu_1 = 3eQV_{zz}/4hI(2I-1), \quad \nu_2 = 3\nu_1, \quad \nu_3 = 5\nu_1, \ldots \qquad (2.140)$$

pentru spinul I întreg, deci în total I linii, și

$$\nu_1 = 3eQV_{zz}/4hI(2I-1), \quad \nu_2 = 2\nu_1, \quad \nu_3 = 4\nu_1, \ldots \qquad (2.140')$$

pentru spinul I semiîntreg, deci în total $(1/2)(2I-1)$ linii.

În figura 2.42 se arată nivelele și semnalele de RNC pentru un nucleu de spin $I = 1$.

2.4.2.3. DESPICAREA ZEEMAN A SEMNALELOR DE RNC

Pentru determinarea axelor principale ale tensorului gradientului cîmpului electric în raport cu sistemul laboratorului este necesar să se creeze o direcție de referință. O astfel de direcție poate fi perpendiculara pe planul în care se rotește cîmpul B_1, dar cum de regulă acest cîmp se obține cu o bobină cilindrică, perpendiculara pe el descrie un plan. Se pot însă crea diverse direcții de referință cu ajutorul unui cîmp magnetic static B_0 a cărui intensitate se ia astfel încît interacția Zeeman să producă numai scindarea liniilor de RNC (fig. 2.42 *a*).

2.4.3. ASPECTE EXPERIMENTALE PRIVIND SPECTROSCOPIA DE RNC

Conform explicației clasice, semnalele de RNC se pot pune în evidență ca absorbții din energia cîmpului rotitor (în practică oscilant) B_1, deci ca și semnalele de RMN. Proba poate fi sub formă de monocristal, și atunci se poate pune în evidență axa Oz de simetrie a cîmpului electric intern ca fiind direcția perpendiculară pe cîmpul oscilant, B_1 după care semnalul de absorbție este maxim, sau sub formă de pulbere, cînd semnalul de RNC nu depinde evident de orientarea probei. Cîmpul oscilant de radiofrecvență B_1 este creat cu ajutorul unei bobine, iar absorbția de energie la rezonanță se pune în evidență prin modificarea factorului de calitate al acesteia.

Spre deosebire de fenomenul de RMN, unde frecvențele semnalelor sînt proporționale cu cîmpul magnetic static B_0, semnalele de RNC trebuie căutate pe domenii mari de frecvență, adică de zeci și sute de MHz. Aceasta face ca tehnicile de RMN bazate pe dezacordul circuitelor acordate să nu fie aplicabile. Metoda care s-a dovedit potrivită a fost cea a oscilatorului super-regenerator, care este capabil să genereze semnale cu frecvențe foarte variate și amplitudini mari. De notat că puterea cîmpului de r.f. trebuie să crească important cînd dimensiunile probei cresc.

Din punct de vedere al relaxării spin-rețea, timpul T_1 este scurt în majoritatea compușilor. Aceasta permite creșterea amplitudinii semnalelor de RNC prin creșterea puterii cîmpului B_1.

Lărgimea relativă a acestor semnale este în limitele a $10^{-2} \div 10^{-5}$ din frecvența lor, existînd două surse principale de lărgire, interacțiile magnetice dipolare și viteza mare de relaxare spin-rețea.

Perfecționările mai recente în tehnica experimentală constau din înlocuirea oscilatorului super-regenerativ cu sintetizoare de frecvență sau generatoare de impulsuri, și creșterea raportului semnal/zgomot prin acumularea rapidă a spectrelor într-o manieră similară tehnicii RMN de excitare în impulsuri și extragere a spectrelor prin analiză Fourier.

2.4.4. APLICAȚIILE SPECTROSCOPIEI DE RNC

Parametrii spectrelor de RNC sînt frecvențele și intensitățile liniilor spectrale. Cînd se utilizează și un cîmp magnetic exterior devine observabilă și scindarea Zeeman a acestor linii. Întrucît intensitățile semnalelor sînt puțin reproductibile datorită dificultăților experimentale, ele nu pot fi utilizate decît pentru interpretări calitative. Scindările Zeeman sînt utilizate, așa cum s-a mai spus, pentru stabilirea axelor tensorului gradientului electric observînd dependența acestora de orientarea relativă a monocristalului în raport cu cîmpul magnetic static. Parametrul cel mai bogat informațional este însă frecvența semnalului de RNC.

2.4.4.1. UTILIZAREA FRECVENȚELOR DE RNC

Conform relației (2.139′) frecvențele de RNC permit determinarea cuplajului cuadrupolar eQV_{zz}/h din care, dacă se cunoaște momentul electric de cuadrupol eQ, se determină gradientul cîmpului electric intern V_{zz}.

Determinarea momentului eQ pentru un nucleu se face determinînd cuplajul dipolar pe molecule mici, unde se poate calcula gradientul V_{zz}. Apoi, cu momentul eQ cunoscut se poate determina cîmpul electric intern în molecule și structuri complexe. În tabelul 2.17 sînt prezentate valorile găsite pentru cuplajul cuadrupolar pentru unele nuclee cuadrupolare aparținînd cîtorva molecule relativ simple.

2.4.4.2. DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ ȘI ALȚI FACTORI A SPECTRELOR DE RNC

Frecvențele de RNC depind de temperatură, coeficientul de variație relativă fiind de ordinul $10^{-5} \div 10^{-4}\ K^{-1}$, și negativ în majoritatea cazurilor. Mai mult, s-a găsit că curbele $\nu_{RNC} = \nu_{RNC}(T)$ prezintă variații (scă-

deri) bruște într-un domeniu de temperaturi care precede temperatura de topire, adică în mod similar cu dependența de temperatură a momentelor secunde ale semnalelor de RMN (fig. 2.30). Această dependență permite

Tabelul 2. 17

Valorile cîtorva cuplaje cuadrupolare pentru nucleele cel mai mult studiate prin RNC.
Temperatura: 77 K

Molecula	Nucleul	Spinul	$eQV_{ZZ}h^{-1}$ [MHz]
NH_3	^{14}N	1	3,161
$N(CH_3)_3$	^{14}N	1	5,19
NF_3	^{14}N	1	7,07
$(CH_3)_3CCl$	^{35}Cl	3/2	62,16
CH_3Cl	^{35}Cl	3/2	68,04
C_6H_5Cl	^{35}Cl	3/2	69,14
CF_3Cl	^{35}Cl	3/2	77,58
$(CH_3)_3CBr$	^{79}Br	3/2	467,0
CH_3Br	^{79}Br	3/2	528,9
C_6H_5Br	^{79}Br	3/2	537,0
CF_3Br	^{79}Br	3/2	604,0
CH_3I	^{127}I	5/2	1767,3
CF_3I	^{127}I	5/2	2069,2

ca frecvențele de RNC să fie utile și în studiul transformărilor polimorfice. Pe de altă parte, pentru a avea o concluzie corectă cînd se compară mai multe frecvențe de RNC, trebuie ca ele să fi fost obținute la aceeași temperatură. În acest sens s-a convenit ca toate valorile cuplajului cuadrupolar să fie raportate la temperatura de fierbere a azotului lichid (77 K). A fost aleasă această temperatură întrucît — majoritatea compușilor se află în stare solidă la 77 K, iar — azotul lichid este un agent de răcire disponibil în majoritatea laboratoarelor. Un alt factor care afectează (crescînd) frecvențele de RNC este presiunea.

În sfîrșit, aplicarea unui cîmp electric exterior de $10^4 \div 10^5$ V/cm (în mod normal, mult mai mic decît cîmpurile electrice interne care pot ajunge la 10^9 V/cm) produce modificarea frecvențelor de RNC cu un coeficient relativ de ordinul a 10^{-4}.

2.4.4.3. SEMNUL MOMENTULUI CUADRUPOLAR

Semnul momentului electric cuadrupolar se poate determina dacă spectrul de RNC se obține la temperaturi suficient de joase astfel încît energia termică kT să fie mult mai mică decît distanțele dintre nivelele energetice determinate de interacția electrică de cuadrupol. De exemplu, un nucleu de spin 5/2 are la astfel de temperaturi tranziția $|\pm 5/2> \rightarrow$ $\rightarrow |\pm 3/2>$ mai slabă sau mai intensă decît tranziția $|\pm 3/2> \rightarrow$ $|\pm 1/2>$ după cum momentul cuadrupolar eQ este pozitiv sau negativ.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
2. E.R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge, 1955.
3. G.B. Benedek, *Nuclear Magnetic Resonance at High Pressure*, Wiley, New York, 1963.
4. T.P. Das, E.L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Spectroscopy*, în Solid State Physics, Supplement 1, Academic Press, New York, 1958.
5. A. Davison, M.J.S. Dewar, K. Hafner, E. Heilbronner, V. Hofmann, K. Niedenzu, Kl. Schäfer, G. Witting (editori), *Topics in Current Chemistry*, vol. 30, Springer-Verlag, Berlin, 1972; conține: *Crystal Field Effects in Nuclear Quadrupole Resonance*, de A. Weiss; *Nitrogen Quadrupole Resonance Spectroscopy*, de L. Guibé; *Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten aus Mikrowellenspektren*, de W. Zeil și *Theoretical Interpretation of Nuclear Quadrupole Resonance*, de E.A.C. Lucken.
6. H.G. Dehmelt, H. Krüger, Naturwissenschaften, **37**, 111 (1950); Z. Phys., **129**, 401 (1951).
7. M. Kubo, D. Nakamura, *Chemical Applications of Quadrupole Resonance*, Adv. Inorg. Radiochem., **8**, 257 (1966).
8. E.A.C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, New York, 1969.
9. A.S. Marfunin, *Spectroscopia, Luminesțenția i Radiaționte Țentrî v Minerallah*, Nedra, Moscova, 1975.
10. Al. Nicula, *Rezonanța magnetică*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1980.
11. C.T. O'Konski, *Nuclear Quadrupole Spectroscopy*, în *Determination of Organic Structure by Physical Methods* (F.C. Nachod, W.D. Philips, editori), Acad. Press, New York, 1962.
12. R.V. Pound, *Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals*, Phys. Rev., **79**, 685 (1950).
13. C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963.
14. J.A.S. Smith (editor), *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, volumele: 1 (1974), 2 (1975), 3 (1978) și 4 (1980), Heyden, London.

2.5. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN

Spectroscopia de rezonanță electronică de spin (RES) sau de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) are la bază tranzițiile dintre nivelele Zeeman ale electronilor cu spin neîmperecheat. Metoda RES permite să se obțină informații detaliate privind cîmpurile electrice cristaline, funcțiile de undă și nivelele de energie ale electronilor, distribuția electronilor neîmperecheați în molecule, ioni și complecși, interacțiile electronilor cu nucleele etc. În chimie și biochimie, metoda RES constituie o tehnică de observare și identificare a radicalilor liberi care pot apare atît în condiții de echilibru staționar, cît și în timpul desfășurării unor reacții chimice.

Prima experiență reușită de RES a fost efectuată de Zavoiski în anul 1944, care a observat absorbția unor săruri de mangan și cupru. Primele experiențe în care frecvența de rezonanță a fost crescută în domeniul microundelor s-au efectuat în anul 1946, iar principalele direcții de studiu și fundamentele spectroscopiei de RES s-au definitivat prin anii 1947—1953.

Fundamentele fenomenului de RES sînt similare cu ale celorlalte fenomene de rezonanță magnetică și au fost prezentate în capitolul 2.1.

În comparație cu nucleele, la care proprietățile de spin, magnetice și electrice nu sînt afectate de rețeaua care îi conține, sistemele de electroni, avînd dimensiuni mult mai mari și energii de excitare mult mai mici, au momentele cinetice și magnetice dependente puternic de rețea. Întrucît aceste momente pot diferi mult la atomul fixat într-o rețea față de atomul

liber, caracteristicile fenomenelor de RES nu se pot de regulă anticipa. De exemplu, atomul de sodiu liber posedă spin electronic 1/2 și deci moment magnetic de spin care poate fi pus în evidență prin metoda rezonanței magnetice pe fascicule atomice. În stare metalică, electronii de valență avînd spinii în mare măsură împerecheați, semnalul de RES al sodiului este foarte slab. În clorura de sodiu însă electronul periferic al sodiului completează pătura p incompletă a clorului, astfel că magnetizarea de spin se anulează și, în consecință, absorbția de RES nu are loc.

2.5.1. PARTICULARITĂȚILE SPECTROSCOPIEI DE RES

2.5.1.1. SISTEME CARE POT FI STUDIATE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE RES

Fenomenul de RES poate fi observat numai în sistemele care posedă electroni neîmperecheați. Astfel de sisteme se întîlnesc natural sau se pot realiza artificial.

Cazul cel mai simplu îl constituie atomii sau ionii monoatomici la care momentul cinetic orbital este nul, dar care posedă un singur electron pe pătura exterioară s, deci se află în stări $^2S_{1/2}$. Tranzițiile de RES au loc evident între stările de spin $+1/2$ și $-1/2$, deci sînt similare tranzițiilor de RMN pentru un nucleu izolat de spin 1/2.

O situație asemănătoare se întîlnește în cazul radicalilor liberi, care sînt sisteme moleculare de regulă instabile cu un electron (uneori doi electroni, ca în cazul biradicalilor) cu spinul necompensat. Momentele cinetic și magnetic ale acestui electron sînt pur spinoriale, adică $J = S = 1/2$ și $\mu_{J_Z} = \mu_{S_Z} = \mu_B$, unde μ_B este magnetonul Bohr—Procopiu.

O clasă mare de sisteme mult studiate prin metoda RES o constituie ionii elementelor tranziționale, care, datorită păturilor interioare incomplete, posedă momente cinetice electronice nenule provenite din însumarea momentelor orbitale cu momentele de spin. Caracteristica esențială a acestor sisteme apare cînd sînt înglobate în rețele cristaline, unde nivelul energetic fundamental se poate scinda atît datorită cîmpului magnetic exterior (scindare Zeeman), cît și datorită cîmpului electric cristalin, a doua interacție conducînd la așa-zisa structură fină a spectrelor. După cum se va arăta ulterior, apariția nivelelor Zeeman nu este totdeauna suficientă pentru observarea absorbțiilor de RES, întrucît cîmpul electric cristalin poate ridica complet degenerarea de spin în unele situații.

Un caz aparte îl constituie absorbția de rezonanță magnetică determinată de electronii de conducție din metale. Această absorbție este deci condiționată de paramagnetismul de spin al acestor electroni. Ca și în cazul atomilor în stări $^2S_{1/2}$, fenomenul RES în metale se caracterizează printr-o singură tranziție, anume între stările cu $J = +1/2$ și $J = -1/2$.

Electronii liberi din metale și semiconductori pot absorbi energie electromagnetică și datorită mișcării lor orbitale în cîmpul magnetic exterior. Acest gen de absorbție, determinată deci de diamagnetismul electronilor liberi, poartă denumirea de rezonanță ciclotronică și, după cum se va vedea (paragraful 2.5.3.) ea corespunde unor tranziții de dipol electric (și nu magnetic).

În substanțe feromagnetice se pot observa două tipuri de absorbții de rezonanță magnetică electronică: unul datorat momentelor magnetice

electronice care interacționează cu suma dintre cîmpurile magnetice interioare și exterioare (de regulă primele fiind mai intense) și altul cunoscut sub denumirea de rezonanța undelor de spin și datorat momentelor magnetice ale domeniilor.

Alte sisteme studiate prin RES sînt acelea în care electronii cu spin neîmperecheat provin de la defectele de structură. Astfel de defecte sînt, de exemplu, atomii de dopare a semiconductorilor, centrii de culoare din cristale și defectele structurale produse de radiații (legături chimice rupte, ionizări interne etc.) în cristale și polimeri.

Un factor care limitează posibilitățile de observare a semnalelor RES, în special pentru elementele tranziționale și compușii feromagnetici îl constituie lărgimea exagerată a liniilor spectrale prin relaxări rapide de tip spin-rețea și spin-spin. Relaxarea spin-spin fiind datorată interacțiilor magnetice dintre momentele magnetice de același fel, poate fi redusă prin diluarea probelor cu compuși diamagnetici izomorfi. Relaxarea spin-rețea fiind determinată în principal de fluctuațiile cîmpului electric intern, poate fi încetinită numai prin răcirea probei.

În cazul probelor conductoare semnalele RES sînt mult diminuate din cauza adîncimii limitate de pătrundere a cîmpului electromagnetic de microunde (cîmpul B_1), ceea ce impune probe sub formă de pulberi diluate cu materiale neconductoare sau sub formă de pelicule subțiri.

2.5.1.2. ASPECTE PRIVIND DETERMINAREA SPECTRELOR RES

Din punct de vedere al interacțiilor care determină spectrele RES sistemele paramagnetice pot fi împărțite în două grupe.

Într-o grupă ar intra sistemele în care electronii neîmperecheați sînt electroni periferici aflați fie în stări $^2S_{1/2}$, deci cu momente orbitale nule, fie în stări de conducție, deci cu libertate mare de mișcare. În aceste sisteme momentele magnetice sînt spinoriale iar cîmpurile electrice interne nu afectează pozițiile liniilor spectrale, acestea fiind determinate numai de interacția Zeeman (cu cîmpul magnetic exterior) și interacțiile dintre spinii electronilor și spinii nucleelor.

Cealaltă grupă ar fi constituită din ionii elementelor tranziționale fixați în rețele cristaline sau structuri fero- și antiferomagnetice. Aici, deoarece electronii posedă momente cinetice orbitale, interacțiile lor cu cîmpurile electrice interne pot afecta pozițiile și numărul liniilor spectrale provocînd așa-zisa structură fină. Această structură depinde: de intensitățile relative ale interacției spin-orbită, acțiunii cîmpului electric intern (cristalin) și interacției Zeeman, de simetria cîmpului electric intern și de configurația păturii electronice incomplete.

Domeniile de valori ale intensităților principalelor interacții care pot concura la diagrama de nivele energetice între care au loc tranzițiile RES sînt următoarele:

— interacția Zeeman pentru cîmpuri de 0,3 ÷ 1,4 T	10^{10} Hz
— cuplajul spin-orbită	$10^{12} \div 10^{13}$ Hz
— interacția cu cîmpul electric intern	$10^{9} \div 10^{14}$ Hz
— interacții magnetice electron-nucleu	$10^{7} \div 10^{9}$ Hz
— interacții electrice electron-nucleu	10^{7} Hz.

Se observă că interacțiile electron-nucleu sînt mai slabe decît interacția Zeeman electronică, deci ele vor determina numai scindarea liniilor spectrale.

În schimb, interacțiile spin-orbită și electron-cîmp electric intern, fiind de regulă mai mari decît interacția Zeeman vor stabili nivelul fundamental al sistemului putînd, de la caz la caz, să reducă și chiar să îndepărteze degenerarea de spin.

2.5.1.3. INTERACȚIA ELECTRONILOR CU CÎMPUL MAGNETIC STATIC

Cîmpul magnetic static B determină, în cazul sistemelor cu electroni neîmperecheați, $2J + 1$ nivele Zeeman de energii

$$E_k(M_J) = g_J \cdot \mu_B \cdot B \cdot M_J, \tag{2.141}$$

unde $M_J = \sum_i m_{ji} = \sum_i (m_{l_i} + m_{s_i})$ este numărul cuantic magnetic, care poate fi egal cu J, $J-1, \ldots -J+1$, $-J$, mărimea $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ este magnetonul Bohr-Procopiu, factorul g_J este dat de formula lui Landé

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2.142}$$

unde $L = \sum_i l_i$ și $S = \sum_i s_i$. Numărul cuantic intern J determină mărimea momentului cinetic total care, în cazul cuplajului spin-orbită normal, este dat de suma $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$.

Formula lui Landé arată că nivelele cu L și S diferiți se caracterizează prin valori diferite ale factorului g deci prin scindări Zeeman neegale. Valorile lui g pot varia de la ordinul subunităților pînă la cîteva unități, putînd fi chiar negative. Două valori sînt însă mai deosebite și anume : $g = 1$ care se obține cînd $S = 0$ și $J = L$, deci este caracteristică magnetismului pur orbital, și $g = 2$, care se obține cînd $L = 0$ și $J = S$, deci este caracteristică magnetismului pur spinorial.

Expresia frecvenței tranzițiilor de RES se obține ca diferența de energie între două nivele Zeeman pentru care $\Delta M_J = \pm 1$, deci

$$\nu = (1/h) g_J \mu_B B. \tag{2.143}$$

Spectrul de RES determinat numai de interacția Zeeman este format dintr-o singură linie (fig. 2.44). Frecvența acestei linii se poate determina cunoscînd valoarea factorului g_J, deci numărul cuantic J sau numerele cuantice totale L și S pentru nivelul fundamental în absența cîmpului magnetic B. Pentru aceasta este necesar să se știe pătura electronică în care se află electronul sau electronii neîmperecheați, distingîndu-se două cazuri.

(1) *Sisteme cu electronul neîmperecheat într-o pătură S, exterioară.* Cum într-o astfel de pătură poate exista numai un singur electron cu spin necompensat (al doilea ar face pătura completă) iar momentul orbital este nul, momentul cinetic total va fi $J = S = 1/2$, deci pur spinorial. Conform notațiilor uzuale, o astfel de stare (nivel) energetic se notează prin simbolul $^2S_{1/2}$, adică are multiplicitatea de spin egală cu 2 întrucît provine din cele două orientări posibile ale spinului : $M_J = M_S = +1/2$ și $-1/2$.

Un cîmp magnetic exterior B ridică degenerarea de spin creînd două nivele Zeeman distanțate prin energia $g_J \mu_B B = 2\mu_B B$.

Acest caz este caracteristic radicalilor liberi și atomilor cu pătură S incompletă aflați în stare liberă sau metalică (fig. 2.44 *a*).

(2) *Sisteme cu electroni neîmperecheați în pături interioare.* După cum s-a mai spus, astfel de sisteme sînt atomii și ionii elementelor tranziționale care au pături $d(l = 2)$ sau $f\ (l = 3)$ incomplete. O astfel de pătură, fiind

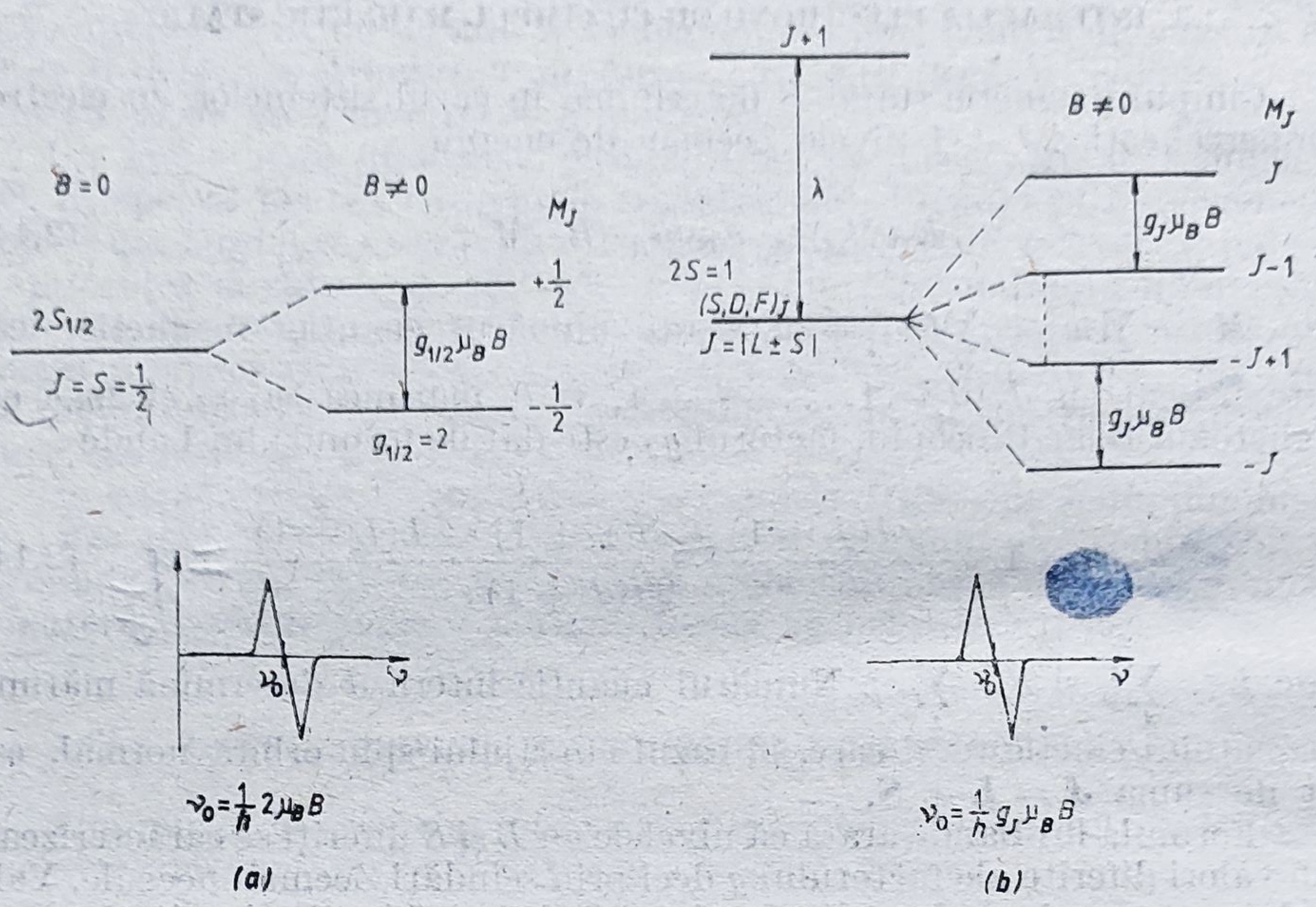


Fig. 2.44. — Nivelele Zeeman și frecvențele RES considerînd numai interacția cu cîmpul magnetic pentru: *a* — sisteme cu electron neîmperecheat periferic sau liber și *b* — sisteme cu pături interioare incomplete aflate în stare „liberă" (cîmp electric intern nul).

formată din $2l + 1$ orbitali, fiecare cu multiplicitatea de spin egală cu 2, dispune de mai multe posibilități de așezare a electronilor. În fenomenele de RES interesează așezarea (configurația) cea mai stabilă, deci care corespunde nivelului energetic fundamental. Stabilirea numerelor cuantice L și S pentru acest nivel se face cu ajutorul regulilor lui Hund și anume : realizarea inițială a maximului spinului total $S = \sum_i s_i$ și apoi realizarea maximului momentului cinetic orbital $L = \sum_i l_i$, ambele în condițiile respectării principiului excluziunii al lui Pauli.

Valoarea momentului cinetic total J pentru nivelul fundamental este determinată de modul în care se cuplează momentele totale $\boldsymbol{L}$ și $\boldsymbol{S}$, deci de cuplajul spin-orbită a cărui energie este de tipul $E_{LS} = \lambda\, \boldsymbol{L}\, \boldsymbol{S}$, unde λ este constanta de cuplaj.

În majoritatea sistemelor electronice studiate prin RES cuplajul spin-orbită este normal (tip Russel—Saunders), adică se aplică însumarea $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$. O primă consecință a cuplajului spin-orbită normal este că valorile posibile ale numărului cuantic intern sînt următoarele :

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ |L - S|.$$

A doua consecință precizează că nivelul fundamental corespunde valorii $J = |L - S|$, adică la $\lambda < 0$, dacă numărul electronilor din pătura incompletă nu depășește jumătate din numărul maxim posibil de electroni din această pătură, și — valorii $J = L + S$, adică la $\lambda > 0$ în rest.

Cu cele spuse pînă în acum se poate defini nivelul fundamental și apoi determina factorul g_J, energiile nivelelor Zeeman și frecvențele tranzițiilor RES. După cum se observă în figura 2.44 *b*, spectrul RES este format și în acest caz dintr-o singură linie, frecvența (poziția) acesteia depinzînd însă de g_J, deci de numerele cuantice L, S și J.

2.5.1.4. INTERACȚIILE MAGNETICE DINTRE ELECTRONII NEÎMPERECHEAȚI ȘI NUCLEELE MAGNETICE

Cînd nucleul atomului (ionului) paramagnetic posedă spin $I \neq 0$, electronul sau electronii neîmperecheați vor simți pe lîngă cîmpul magnetic exterior B și cîmpul magnetic creat de momentul magnetic nuclear $\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_N \boldsymbol{I}\hbar = g_N \boldsymbol{\mu}_N$, unde $\mu_N = e\hbar/2m_p c$ este magnetonul nuclear. Conform cuantificării spațiale, proiecția spinului $\boldsymbol{I}\hbar$ pe direcția cîmpului B are expresia $m_I\hbar$ unde numărul cuantic azimutal m_I are valorile $I, I-1, \ldots, -I$. Rezultă că momentul magnetic nuclear va avea cu egală probabilitate $2I + 1$ direcții și, în consecință, electronul va simți tot atîtea cîmpuri magnetice nucleare, deci fiecare nivel Zeeman electronic va fi scindat în tot atîtea subnivele egal distanțate. Această scindare numită scindare hiperfină are ca efect scindarea liniei spectrale (din fig. 2.44, de exemplu) în $2I + 1$ componente de egală intensitate și egal distanțate. Scindarea hiperfină este independentă de cîmpul magnetic extern, cel puțin în primă aproximatie.

Scindarea hiperfină de contact sau izotropă

Cîmpul magnetic nuclear simțit de electroni este cel mult de ordinul zecilor de Gs, astfel că pentru cîmpuri exterioare de ordinul a 10^4 Gs scindarea hiperfină este mult mai mică decît scindarea Zeeman electronică, deci vectorii $\boldsymbol{J}$ și $\boldsymbol{I}$ se vor orienta separat față de $\boldsymbol{B}$. Considerînd un atom sau ion paramagnetic izolat și în absența oricăror restricții în orientările momentelor $\boldsymbol{J}$ și $\boldsymbol{I}$, energia dobîndită de electronii neîmperecheați în cîmpul magnetic exterior și cîmpul magnetic creat de nucleu are următoarea expresie

$$E(M_J, m_I) = g_J \mu_B B M_J + A M_J m_I, \qquad (2.144)$$

unde A este constanta interacției hiperfine izotrope. Avînd în vedere valorile posibile ale numerelor M_J și m_I, rezultă că interacțiile Zeeman și hiperfină scindează nivelul fundamental în $(2J + 1)(2I + 1)$ nivele, excepție făcînd sistemele cu J par unde numărul nivelelor este mai mic cu $2J$ deoarece nivelul $M_J = 0$ nu se mai poate scinda hiperfin (și nici în alt mod, dealtfel). Energiile acestor nivele se obțin simplu realizînd combinațiile posibile de valori ale numerelor M_J și m_I și considerînd că scindarea Zeeman este mai mare decît scindarea hiperfină. În figura 2.45 se dau nivelele, energiile, tranzițiile permise și forma spectrului RES pentru un sistem cu $J = 3/2$ și $I = 1/2$. Se pot face următoarele observații :

(1) Scindarea hiperfină a nivelelor este proporţională cu $|M_J|$ adică

$$E(M_J, m_I) - E(M_J, m_I - 1) = A|M_J|. \tag{2.145}$$

(2) Tranziţiile RES corespund următoarei reguli de selecţie : $\Delta M_J = \pm 1$ şi $\Delta m_I = 0$. Condiţia $\Delta m_I = 0$ este îndeplinită întrucît momentul magnetic electronic fiind mult mai mare decît momentul magnetic nuclear, cîmpul lui magnetic va reţine pe celălalt în aceeaşi stare pe tot timpul tranziţiei.

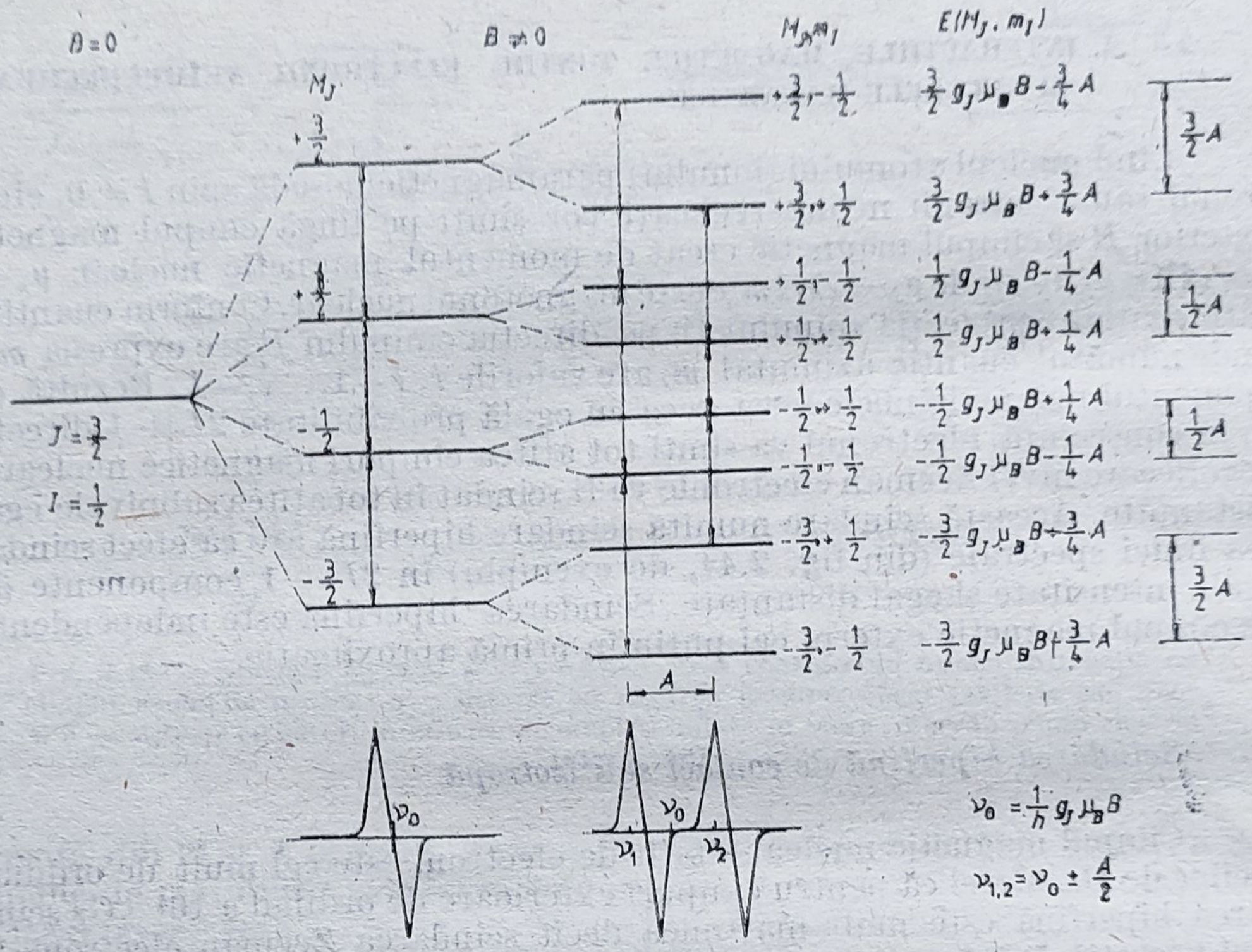


Fig. 2.45. — Scindarea hiperfină izotropă a nivelelor Zeeman şi a semnalului RES pentru un sistem cu $J = 3/2$ şi $I = 1/2$ aflat în stare „liberă" (cîmp electric intern nul).

Invers, observarea tranziţiilor RMN, care ar corespunde la condiţiile $\Delta M_J = 0$ şi $\Delta m_I = \pm 1$, nu este posibilă întrucît pe timpul unei reorientări a spinului nuclear, spinul electronic îşi poate modifica orientarea de foarte multe ori producînd lărgirea semnalului de RMN.

Din analiza semnalului RES se pot determina numărul cuantic de spin nuclear I şi raportul giromagnetic nuclear sau, acestea fiind cunoscute se poate determina raza efectivă r a orbitei electronului neîmperecheat întrucît $A \sim \gamma_N \cdot \overline{r^{-3}}$.

Originea interacţiei hiperfine discutate pînă aici este interacţia de contact Fermi întrucît numai aceasta depinde de produsul scalar $\boldsymbol{JI}$ (de fapt $\boldsymbol{SI}$ în majoritatea cazurilor), adică este izotropă.

O astfel de interacţie este cauzată de faptul că densitatea de electroni neîmperecheaţi la nucleau este nenulă. În cazul electronilor neîmperecheaţi de tip S, care de fapt caracterizează majoritatea spectrelor cu structură

hiperfină izotropă, expresia teoretică a constantei interacţiei izotrope este următoarea

$$A = (8\pi/3)\, g_J \mu_B g_N \mu_N |\psi(0)|^2, \qquad (2.146)$$

unde $\psi(0)$ este valoarea funcţiei de undă electronice la nucleu. Această expresie s-a verificat cu bune rezultate pe atomul de hidrogen, unde s-a găsit $A = 508$ Gs.

O extindere a celor discutate pînă aici se întîlneşte în cazul radicalilor liberi, unde electronul neîmperecheat se poate afla cu probabilităţi nenule la mai multe nuclee magnetice, care pot fi atît echivalente cît şi neechivalente magnetic. Scindarea hiperfină în aceste cazuri va fi descrisă cu mai multe constante, valorile cărora depinzînd de mărimile momentelor magnetice nucleare şi de densităţile electronului neîmperecheat la ele.

Interacţia hiperfină dipolară

Electronii neîmperechiaţi şi nucleele pot evident interacţiona şi ca dipoli magnetici. Pentru ca o astfel de interacţie să fie staţionară este necesar ca reţeaua să fie rigidă, astfel încît constanta A (ca dealtfel şi factorul g_J) trebuie înlocuită printr-un tensor. Tratarea acestei interacţii depăşeşte însă cadrul prezentei lucrări.

2.5.1.5. INTERACŢIA ELECTRONILOR NEÎMPERECHEAŢI CU CÎMPUL ELECTRIC CRISTALIN

În cristale nivelele de energie ale unui sistem electronic pot fi puternic modificate de cîmpul electric intern (cristalin) prin influenţa acestuia asupra mişcării orbitale a electronilor. Această influenţă creşte cu asimetria orbitelor, fiind neglijabilă în cazul orbitelor sferice (păturilor *S*). Este, de asemenea, evident că momentele de spin nu sînt afectate de cîmpul electric decît indirect, prin intermediul cuplajului spin-orbită.

Influenţa cîmpului cristalin asupra spectrelor RES depinde de intensitatea şi simetria sa, dar şi de particularităţile sistemului paramagnetic, cum ar fi gradul de ecranare electrică şi paritatea numărului de electroni. În continuare se va discuta această influenţă în funcţie de mărimile relative ale energiilor de interacţie electrică (E_c), spin-orbită (E_{LS}) şi Zeeman (E_Z) şi, în final, de simetria cîmpului electric cristalin.

a. CAZUL INTERACŢIILOR ELECTRICE PUTERNICE ($E_c \gg E_{LS}$)

În aceste condiţii cîmpul electric decuplează momentul orbital de momentul de spin astfel încît numărul cuantic J îşi pierde sensul, iar nivelul fundamental (care interesează în tranziţiile RES) nu se mai defineşte cu ajutorul cuplajului spin-orbită. Cîmpul electric ridică degenerarea nivelului cel mai de jos determinat de interacţia coulombiană electron-nucleu, scindîndu-l în $L + 1$ nivele Stark, fiecare corespunzînd valorilor posibile ale modulului numărului M_L şi anume : $|M_L| = 0,1,2,...,L$.

Cum nivelul Stark cel mai jos corespunde la $M_L = 0$, se disting două situaţii :

a) În sistemele cu număr par de electroni neîmperecheaţi degenerarea de spin a nivelului Stark $M_L = 0$ este nulă întrucît pe acest nivel se pot afla doi electroni sau niciunul, deci $S = 0$. Aceasta înseamnă că aplicarea unui cîmp magnetic exteriror nu are nici un efect şi deci fenomenul de RES nu este posibil.

b) În sistemele cu număr impar de electroni neîmperecheaţi nivelul Stark $M_L = 0$ va fi ocupat de un electron deci va fi degenerat de $2S + 1 = 2$ ori. Aplicarea unui cîmp megnetic B produce scindarea acestuia în două nivele Zeeman separate prin $g_s \mu_B B$, deci spectrul RES constă dintr-o singură linie şi nu conţine informaţii directe asupra cîmpului electric.

Aceste situaţii sînt în concordanţă cu efectul Jahn Teller, care afirmă că nivelul fundamental al unui sistem neliniar se modifică astfel încît cîmpurile electrice asimetrice îi ridică complet degenerarea, completat cu teorema lui Kramers, care afirmă că efectul Jahn Teller are loc numai în sisteme cu număr par de electroni, altfel nivelele rămîn cu o degenerare de ordinul doi.

b. CAZUL INTERACŢIILOR ELECTRICE SLABE ($E_c \ll E_{LS}$)

Aici cuplajul spin-orbită se păstrează normal astfel încît precesia momentului orbital $\boldsymbol{L}$ în jurul axelor de simetrie ale cîmpului electric va antrena o precesie similară pentru monentul de spin $\boldsymbol{S}$. Efectul acestor precesii ar fi îndepărtarea degenerării de ordinul $2J + 1$ a nivelului fundamental şi, deci, imposibilitatea observării fenomenului de RES, cum dealtfel se întîmplă dacă cîmpul electric are simetrie mai joasă decît tetragonală, iar numărul de electroni neîmperecheaţi este par. Rezultă că pentru observarea fenomenului de RES interesează cîmpurile electrice de simetrie ridicată, din care în continuare se va considera numai cîmpul axial, deci cu o singură axă de simetrie. La aplicarea cîmpului magnetic va apare o a doua axă de precesie şi evident, alura spectrului RES va depinde de unghiul dintre aceste axe. Pentru o expunere mai simplă se va considera că cele două axe sînt paralele.

Ca şi în cazul precedent, cîmpul electric va produce scindarea Stark a nivelului cel mai de jos determinat de această dată de interacţia spin-orbită. Nivelele Stark vor corespunde la valorile posibile ale modulului numărului M_J, adică la : $|M_J| = 0,1,2,\ldots,J$ —pentru sisteme cu număr par de electroni (J întreg), şi $|M_J| = 1/2, 3/2,\ldots,J$ — pentru sisteme cu număr impar de electroni (J semiîntreg).

Din nou se disting cîteva cazuri :

Cazul $E_c \gg E_Z$ şi J par. Singurul nivel Stark populat este $M_J = 0$ care neavînd degenerare de spin nu permite observarea absorbţiilor de RES (fig. 2.46 *a*).

Cazul $E_c \gg E_Z$ şi J impar. Singurul nivel Stark populat este $|M_J| = 1/2$ care, fiind dublu degenerat, se scindează în două nivele Zeeman, anume $M_J = 1/2$ şi $M_J = -1/2$. Spectrul va consta dintr-o singură linie şi nu conţine informaţii asupra interacţiei electrice (fig. 2.46 *b*).

În ambele aceste cazuri tranziţiile de pe nivelul Stark cel mai de jos pe nivelele Stark superioare implică frecvenţe mult mai mari decît frecvenţele uzuale de RES.

Cazul E_c comparabil cu E_z comportă analiza concretă a situației. *Cazul $E_c < E_z$* adică scindarea Stark este mai mică decît scindarea Zeeman. Se observă din figura 2.47 că în ambele cazuri, J întreg și J semiîntreg, semnalele RES sînt scindate proporțiomal cu mărimea distanței

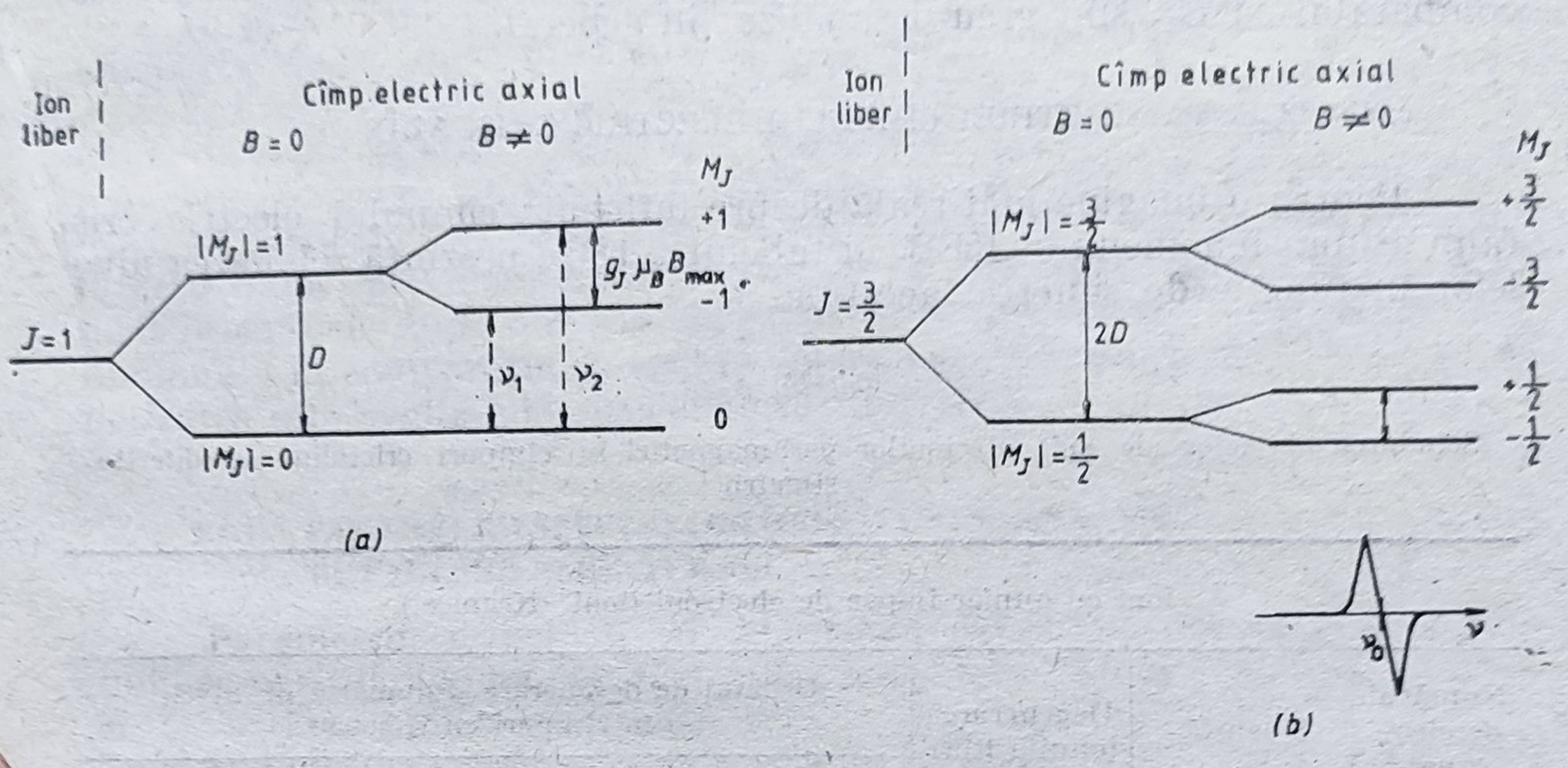


Fig. 2.46. — Scindările fină (cîmp axial) și Zeeman în audițiile $E_c \ll E_{LS}$ și $E_c > E_Z$ pentru J întreg și J semiîntreg.

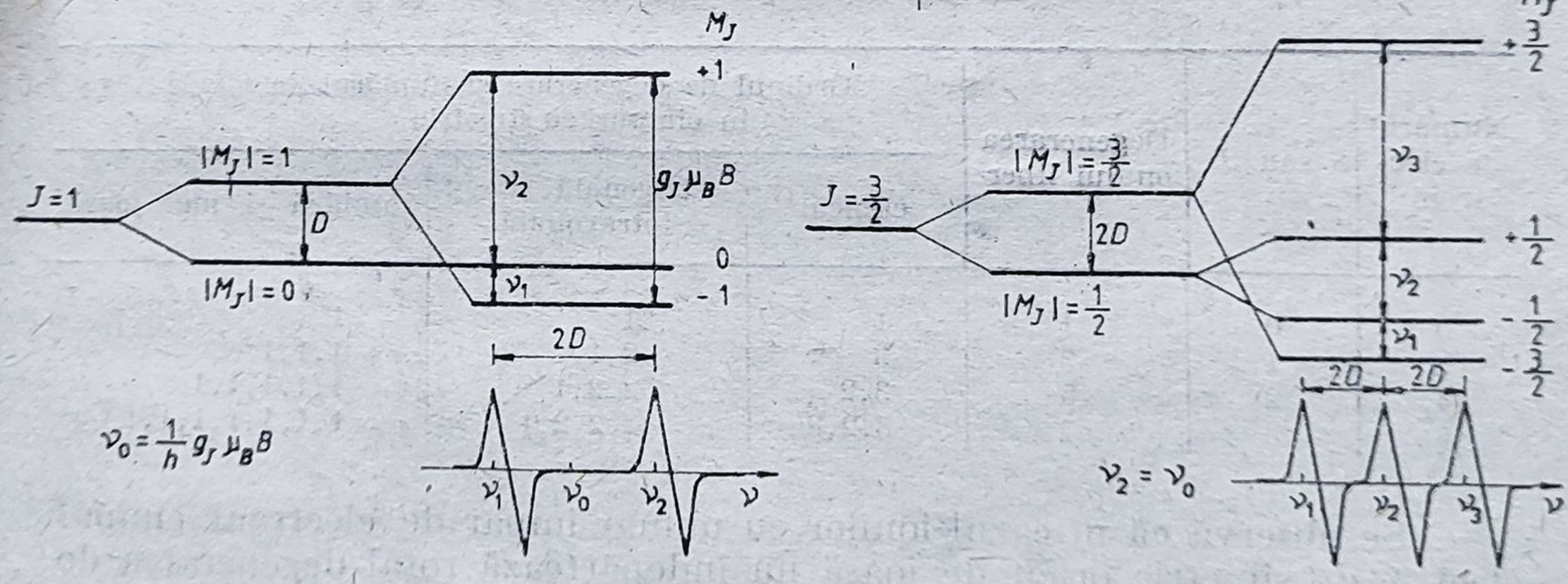


Fig. 2.47. — Scindările fină (în cîmp axial) și Zeeman în condițiile $E_0 \ll E_{LS}$ și $E_C < E_Z$ pentru J întreg și J semiîntreg. (De notat că diagramele corespund la cîmp electric cu simetrie axială și la orientarea cîmpului magnetic B paralelă cu axa de simetrie a cîmpului axial).

dintre două nivele Stark vecine. Se spune că spectrele RES au *structură fină*, iar scindarea D se numește constanta structurii fine. Alura spectrelor este aceeași și atunci cînd orientările cîmpului magnetic și celui electric sînt perpendiculare, cu deosebirea că mărimea scindării Stark este de două ori mai mică.

Din cele prezentate mai înainte rezultă că interacţia electronilor neîmperecheaţi cu cîmpul electric cristalin conduce la semnale RES cu structură fină dacă energia acestei interacţii este mai mică sau comparabilă cu energia interacţiei Zeeman. Cazurile intermediare, cînd E_c este comparabil cu E_{LS} sînt greu de analizat în general.

c. INFLUENŢA SIMETRIEI CÎMPULUI ELECTRIC CRISTALIN

Pentru o imagine mai reală despre influenţa cîmpului electric cristalin asupra fenomenului RES, în tabelul 2.18 se prezintă scindarea nivelelor în funcţie de simetria acestuia.

Tabelul 2. 18

Scindarea nivelelor de spin ale ionilor paramagnetici în cîmpuri cristaline de diferite simetrii

Ioni cu număr impar de electroni (ioni Kramer)

Numărul de electroni	S sau J	Degenerarea ionului liber	Ordinul de degenerare şi numărul de nivele în cîmpuri cu simetrie	
			cubică	necubică
1	1/2	2	2	2
3	3/2	4	4	2,2
5	5/2	6	4,2	2,2,2
7	7/2	8	4,2,2	2,2,2,2

Ioni cu număr par de electroni

Numărul de electroni	S sau J	Degenerarea ionului liber	Ordinul de degenerare şi numărul de nivele în cîmpuri cu simetrie		
			cubică	trigonală şi tetragonală	rombică şi mai joasă
0	0	1	1	1	1
2	1	3	3	2,1	1,1,1
4	2	5	3,2	2,2,1	1,1,1,1,1
6	3	7	3,2,2	2,2,2,1	1,1,1,1,1,1,1

Se observă că în cazul ionilor cu număr impar de electroni cîmpul electric de simetrie oricît de joasă nu îndepărtează total degenerarea de spin, nivelele rămînînd degenerate de două ori, deci posibilitatea observării de spectre RES (aşa cum prezice şi teorema lui Kramer). Aceste spectre vor avea şi structură fină cînd energia interacţiei electrice este mai mică sau comparabilă cu energia interacţiei Zeeman, condiţii ce se pot realiza în cîmpuri de simetrie cubică şi electroni neîmperecheaţi puternic ecranaţi (care fac parte din pături interioare).

În cazul ionilor cu număr par de electroni, cîmpurile electrice cu simetrie rombică ridică complet degenerarea nivelelor, făcînd imposibilă observarea fenomenelor RES. Aceste fenomene se pot însă observa în

cîmpuri cu simetrie cubică, iar dacă energia interacţiei electrice este mică şi în cîmpuri cu simetrie tri- sau tetragonală. Condiţia ca spectrele RES să prezinte structură fină este similară cu aceea din cazul ionilor cu număr impar de electroni.

O explicare calitativă a influenţei simetriei cîmpului electric în observarea RES ar fi următoarea :

În cazul simetriei cubice, interacţia electrică este slabă şi nu poate îndepărta decît parţial degenerarea nivelelor.

În cazul simetriei axiale, momentele magnetice tind să se orienteze după două direcţii, axa de simetrie a cîmpului electric şi direcţia cîmpului magnetic, existînd totdeauna o magnetizare paralelă cu direcţia a doua.

În cazul simetriei rombice sau mai joase cîmpul electric are mai multe direcţii după care momentele magnetice ale ionilor se pot orienta, astfel încît orientările după direcţia cîmpului magnetic aplicat au pondere mult diminuată în comparaţie cu cazul cîmpului electric axial. Altfel spus magnetizarea este neglijabilă, deci şi absorbţiile RES.

2.5.1.6. PARAMETRII SPECTRELOR RES ŞI CORELAREA LOR CU FACTORII STRUCTURALI

Parametrii principali ai spectrelor RES sînt forma şi lărgimea liniilor, poziţiile liniilor sau factorul g, scindările fină şi hiperfină, precum şi intensităţile liniilor spectrale.

Din motive experimentale spectrele RES sînt desfăşurate numai prin baleiajul intensităţii cîmpului magnetic aplicat.

a. FORMA ŞI LĂRGIREA LINIILOR SPECTRALE

Datorită particularităţilor de detecţie, liniile RES sînt redate de regulă în forma de dispersie. Cînd este necesar să se considere intensitatea liniilor, se redă şi curba de absorbţie obţinută prin integrarea curbei de dispersie. În alte cazuri, pentru determinarea mai exactă a poziţiei liniilor, este indicată derivata a doua a curbei de absorbţie (fig. 2.48 *a*).

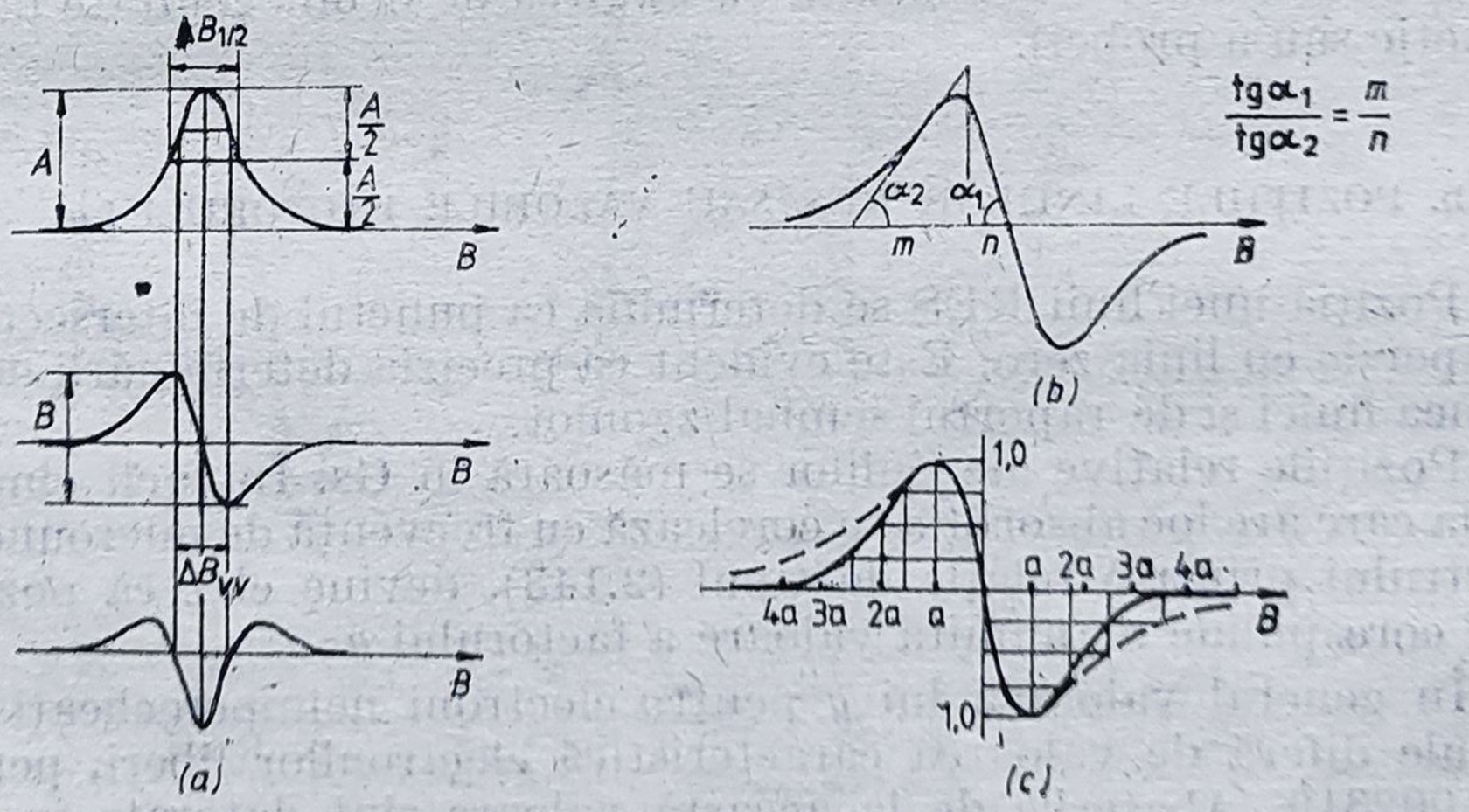


Fig. 2.48. — *a* — formele de absorbţie, dispersie şi derivata a doua a liniilor RES şi definirea parametrilor de formă măsurabili ; *b* — identificarea tipului de formă prin metoda pantelor cînd $m/n = 2{,}2$ pentru linii Gauss şi $m/n = 4$ pentru linii Lorentz; *c* — identificarea tipului de formă prin metoda normalizării, unde segmentul a este abscisa vîrfului.

Formele liniilor RES sînt în mod obișnuit descrise de funcțiile Lorentz sau Gauss, prezentate în capitolul 2.1. În unele cazuri formele liniilor RES sînt amestecuri de curbe Lorentz și Gauss. Calculul matematic exact al funcției de formă pentru o linie spectrală reală este foarte complicat. Există însă două metode care permit stabilirea grafică a tipului de linie : metoda pantei curbei de dispersie și metoda normalizării (fig. 2.48 *b* și *c*).

Parametrii funcției de formă care se pot măsura direct sînt redați în tabelul 2.19 în funcție de lărgimea corespunzătoare semiînălțimii liniei de absorbție. Acești parametri permit stabilirea experimentală a formei liniilor.

Tabelul 2.19

Parametrii măsurabili în funcție de lărgimea la semiînălțimea liniei de absorbție (notată cu $\Delta B_{1/2}$)

Parametrul	Linie Lorentz	Linie Gauss
A	$\dfrac{2}{\pi \cdot \Delta B_{1/2}}$	$\left(\dfrac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \dfrac{2}{\Delta B_{1/2}}$
B	$\dfrac{3\sqrt{3}}{\pi} \cdot \dfrac{1}{(\Delta B_{1/2})^{1/2}}$	$\left(\dfrac{2}{\pi e}\right)^{1/2} \dfrac{2 \ln 2}{(\Delta B_{1/2})^2}$
ΔB_{vv}	$\dfrac{\Delta B_{1/2}}{\sqrt{3}}$	$\left(\dfrac{2}{\ln 2}\right)^{1/2} \dfrac{\Delta B_{1/2}}{2}$

Forma Lorentz caracterizează mai mult liniile RES la gaze întrucît ea provine din procesele de ciocnire termică a spinilor. Totuși această formă se întîlnește și în cazul solidelor. Aici mecanismul de lărgire este interacțiunea spin-spin, care este de natură magnetică sau de schimb și care defazează precesiile spinilor în jurul cîmpului magnetic aplicat.

Forma Gauss este asociată cu lărgirea de neomogenitate (a cîmpului magnetic sau a probei).

b. POZIȚIILE LINIILOR RES ȘAU VALORILE FACTORULUI g

Poziția unei linii RES se determină ca punctul de intersecție a liniei de dispersie cu linia zero. Este evident că precizia determinării depinde de lărgimea liniei și de raportul semnal/zgomot.

Pozițiile relative ale liniilor se măsoară în Gs. Întrucît cîmpul magnetic la care are loc absorbția se corelează cu frecvența de microunde a spectrometrului printr-o relație de tipul (2.143), devine clar că poziției unei linii îi corespunde o anumită valoare a factorului g.

În general valoarea lui g pentru electroni neîmperecheați legați în molecule diferă de valoarea caracteristică electronilor liberi, pentru care $g = 2{,}002319$. Abaterile de la această valoare sînt datorate în principal contribuției momentului orbital la momentul cinetic total. Deoarece momentele orbitale depind de structura chimică a atomului, moleculei sau cristalului, factorul g este oarecum similar deplasării chimice din spectrele de RMN de înaltă rezoluție.

În monocristale valoarea lui g depinde însă de direcția cîmpului magnetic în raport cu axele cristalografice, deci orientînd succesiv cristalul după trei direcții perpendiculare între ele se vor obține trei valori, să zicem g_1, g_2 și g_3. Se spune în aceste cazuri că factorul g este anizotropic.

Pentru cristale cu simetrie axială factorul g (ca tensor) are numai două componente : componenta $g_\perp$ care corespunde cazului cînd cîmpul aplicat este perpendicular pe axa de simetrie a cristalului, deci și a cîmpului electric cristalin, și componenta $g_{||}$ care corespunde orientării paralele. Se poate spune că interacția cu cîmpul electric cristalin în monocristale chiar dacă nu provoacă scindarea liniei spectrale în așa-zisa structură fină, produce anizotropia factorului g. Se demonstrează că dependența lui g de unghiul θ format de cîmpul magnetic și axa cîmpului electric axial este de forma

$$g = (g_{||}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta)^{1/2}, \qquad (2.147)$$

care în cazul simetriei rombice devine

$$g = (g_1^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi + g_2 \sin^2\theta \sin^2\varphi + g_3 \cos^2\theta \cos^2\varphi)^{1/2}. \qquad (2.148)$$

Mai mult, s-a observat experimental și demonstrat teoretic că nu numai valoarea lui g depinde de unghiul θ, ci și probabilitatea tranzițiilor de rezonanță, deci intensitatea liniei. Aceasta face ca în policristale și pulberi, în locul unei linii largi simetrice, să se obțină linii asimetrice, în figura 2.49 prezentîndu-se astfel de linii pentru simetriile axială și rombică.

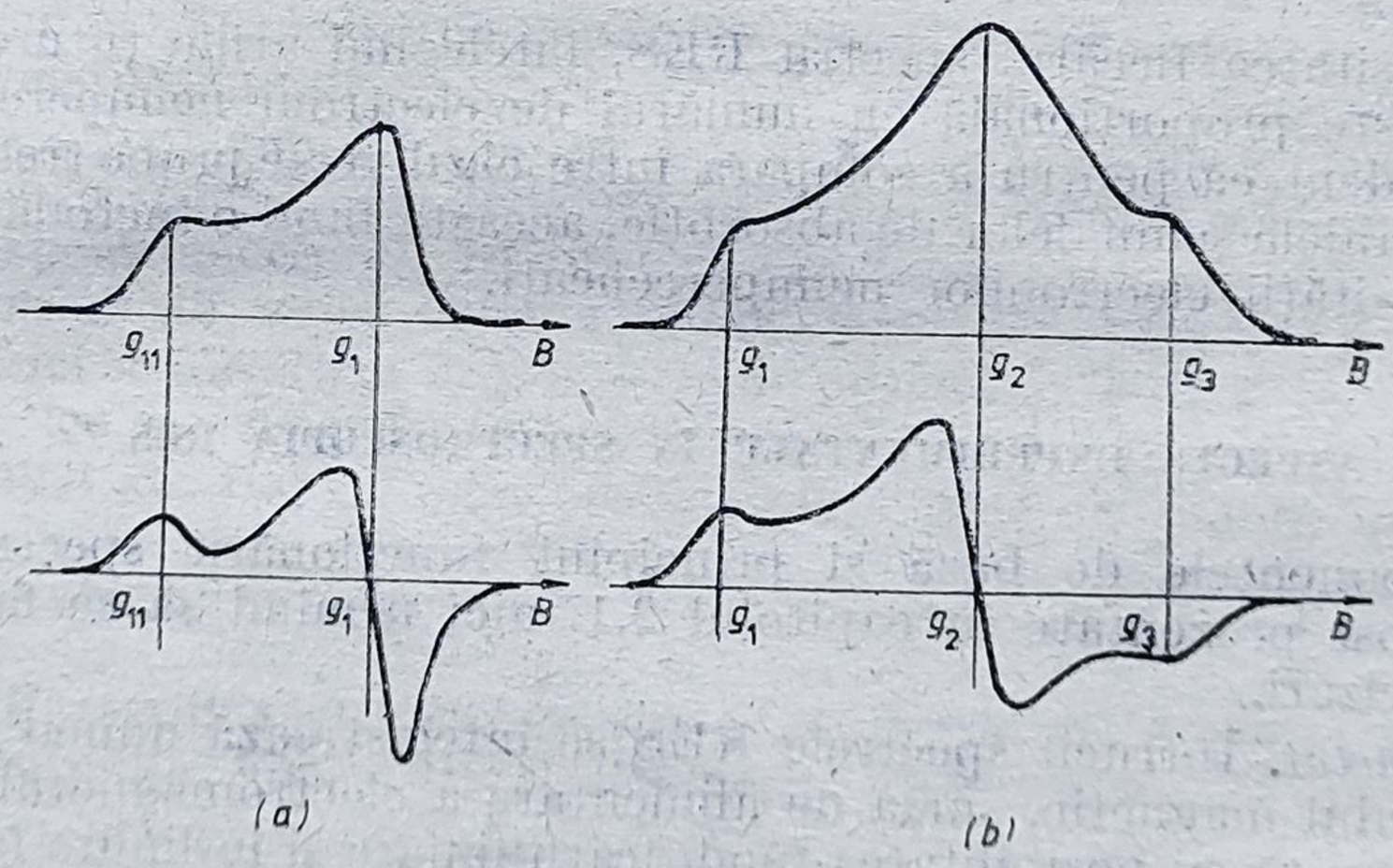


Fig. 2.49. — Alura spectrelor RES pe pulberi sau policristale în cazul microsimetriilor axiale (a) și rombice (b). Se prezintă atît liniile de absorbție cît și derivatele lor.

Spectrele RES obținute pe soluții conțin linii simetrice deoarece mișcarea browniană mediază la zero orice efect al cîmpului electric intern. Mai mult, pozițiile liniilor în lichide corespund aproximativ factorului g pentru electronii liberi chiar și în cazul ionilor elementelor tranziționale.

c. SCINDAREA LINIILOR RES

După cum s-a prezentat în paragrafele 2.5.1.4 şi 2.5.1.5, nivelele între care au loc tranziţiile RES, deci şi liniile spectrale, pot fi scindate de interacţia magnetică dintre spinii electronilor şi spinii nucleelor şi de interacţia dintre cîmpul electric cristalin şi orbitele electronilor neîmperecheaţi. Cele două tipuri de scindări, hiperfină şi respectiv fină, se caracterizează prin : constanta scindării hiperfine (notată cu A), şi respectiv constanta scindării fine (prezentată deja pentru cîmpul electric axial şi notată cu D). Aceşti parametri se pot măsura direct din spectru şi pot furniza informaţii asupra densităţii electronilor neîmperechiaţi la nuclee (constantele A) şi asupra mărimii şi simetriei cîmpului electric cristalin (constantele D).

Scindarea fină se poate observa în cazul unor ioni ai elementelor tranziţionale dacă aceştia sînt înglobaţi (diluaţi) în monocristale.

Scindarea hiperfină însă poate fi observată atît în probe solide (monocristale şi policristale), cît şi în soluţii, dacă constanta ei depăşeşte lărgimea liniei spectrale.

Ar fi de făcut precizarea că forma spectrului RES datorată interacţiei hiperfine cu mai multe nuclee magnetice (echivalente sau neechivalente) se poate prezice şi interpreta utilizînd regulile de scindare din cazul spectrelor de RMN de înaltă rezoluţie de ordinul întîi.

d. INTENSITĂŢILE LINIILOR RES

Intensitatea unui semnal RES înseamnă energia totală de microunde absorbită de probă la rezonanţă. În sens relativ, intensitatea unei linii RES este aria cuprinsă sub semnalul de absorbţie sau integrala acestuia.

Intensitatea fiecărui spectru RES, înţelegînd ariile tuturor liniilor spectrale, este proporţională cu numărul de electroni neîmperechiaţi din probă. Evident că pentru a compara între ele diverse probe trebuiesc utilizate integralele semnalelor de absorbţie, aceasta fiind o metodă de măsurare a densităţii electronilor neîmperecheaţi.

2.5.1.7. ASPECTE EXPERIMENTALE ÎN SPECTROSCOPIA RES

Componentele de bază şi principiul funcţionării spectrometrelor RES au fost prezentate în capitolul 2.1, aici urmînd să se facă numai cîteva precizări.

Magnetul. Întrucît spectrele RES se înregistrează numai prin baleiajul cîmpului magnetic, sursa de alimentare a electromagnetului trebuie să fie prevăzută cu posibilitatea modificării liniare şi în limite foarte largi a curentului.

Măsurarea intensităţii cîmpului magnetic se realizează cu ajutorul frecvenţei unui semnal de RMN sau, mai recent, cu ajutorul efectului Hall.

Calibrarea baleiajului cîmpului magnetic se realizează cu probe standard, cum ar fi :

— ionul Mn^{2+} (dispersat în pulbere de SrO) care are spectrul format din 6 linii cu lărgimea de 1,6 Gs şi scindarea hiperfină egală cu $85 \pm 0{,}2$ Gs, sau

— radicalul anionic al tetracianoetilenei (TCNE) care, în soluţie, are un spectru format din 9 linii cu lărgimea de 0,100 Gs şi constanta hiperfină de 1,574 Gs.

Partea de microunde cuprinde generatorul de microunde, „T”-ul magic, cavitatea de rezonanţă şi detectorul.

Generatorul de microunde este de tip clistron. Spectrometrele construite pînă în prezent au următoarele benzi de frecvenţă :

banda S, cu frecvenţa de 3 GHz şi magnetul de 1 100 Gs,
banda X, cu frecvenţa de 9 GHz şi magnetul de 3 300 Gs,
banda K, cu frecvenţa de 24 GHz şi magnetul de 8 500 Gs,
banda Q, cu frecvenţa de 35 GHz şi magnetul de 12 500 Gs,
banda E, cu frecvenţa de 70 MHz şi magnetul de 25 000 Gs, dar marea majoritate lucrează în banda X.

„T”-ul magic este echivalentul în microunde al punţii de radiofrecvenţă şi a fost prezentat în capitolul 2.1.

Cavitatea de microunde este de tip reflex, adică intrarea şi ieşirea radiaţiei electromagnetice se face prin aceeaşi fantă. Cele mai utilizate tipuri de cavităţi sînt cavitatea rectangulară excitată în modul TE 102 şi cavitatea cilindrică excitată în modul TE 011.

Sensibilitatea spectrometrelor RES este de cîteva sute de ori mai mare decît, de exemplu, a spectrometrelor de RMN.

2.5.2. TIPURI DE SPECTRE DE REZONANŢĂ ELECTRONICĂ DE SPIN

2.5.2.1. SPECTRELE RADICALILOR LIBERI

Radicalii liberi sînt sisteme moleculare, de obicei instabile, care posedă un electron periferic cu spin neîmperecheat. O clasă importantă de radicali liberi o constituie radicalii liberi organici, care în majoritate se formează în timpul reacţiilor chimice (de tip redox) şi pot fi observaţi numai dacă se iau precauţii speciale, fie de conservare, fie de sinteză a lor în apropierea cavităţii spectrometrului. În unele reacţii de polimerizare s-a observat apariţia de biradicali, adică sisteme cu doi electroni neîmperecheaţi. Alţi radicali organici se formează în procesele de piroliză şi iradiere cu radiaţii electromagnetice sau corpusculare a substanţelor. Au fost sintetizaţi şi radicali organici cu viaţă lungă, adică stabili. Sînt cunoscuţi, de asemenea, cîţiva radicali liberi anorganici.

Particularităţile spectrelor RES ale radicalilor liberi sînt următoarele :

(1) Factorul g este foarte apropiat ca valoare de factorul g caracteristic electronului liber întrucît interacţiile spin-orbită sînt neglijabile.

(2) Structura sau scindarea fină lipseşte de regulă.

(3) Lărgimea liniilor spectrelor este mică în majoritatea cazurilor. Fac excepţie radicalii de piroliză, semnalele acestora constînd dintr-o singură linie largă şi uneori asimetrică.

(4) Caracteristica principală a spectrelor radicalilor liberi o constituie structura hiperfină care, de regulă, este izotropă întrucît majoritatea radicalilor liberi se studiază în soluţii lichide. Cum interacţia hiperfină izotropă are loc cu nucleele din interiorul orbitei electronului neîmperecheat, structura hiperfină permite determinarea atît a numărului şi spinilor

— radicalul anionic al tetracianoetilenei (TCNE) care, în soluție, are un spectru format din 9 linii cu lărgimea de 0,100 Gs și constanta hiperfină de 1,574 Gs.

Partea de microunde cuprinde generatorul de microunde, „T”-ul magic, cavitatea de rezonanță și detectorul.

Generatorul de microunde este de tip clistron. Spectrometrele construite pînă în prezent au următoarele benzi de frecvență:

banda S, cu frecvența de 3 GHz și magnetul de 1 100 Gs,
banda X, cu frecvența de 9 GHz și magnetul de 3 300 Gs,
banda K, cu frecvența de 24 GHz și magnetul de 8 500 Gs,
banda Q, cu frecvența de 35 GHz și magnetul de 12 500 Gs,
banda E, cu frecvența de 70 MHz și magnetul de 25 000 Gs, dar marea majoritate lucrează în banda X.

„T”-ul magic este echivalentul în microunde al punții de radiofrecvență și a fost prezentat în capitolul 2.1.

Cavitatea de microunde este de tip reflex, adică intrarea și ieșirea radiației electromagnetice se face prin aceeași fantă. Cele mai utilizate tipuri de cavități sînt cavitatea rectangulară excitată în modul TE 102 și cavitatea cilindrică excitată în modul TE 011.

Sensibilitatea spectrometrelor RES este de cîteva sute de ori mai mare decît, de exemplu, a spectrometrelor de RMN.

2.5.2. TIPURI DE SPECTRE DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN

2.5.2.1. SPECTRELE RADICALILOR LIBERI

Radicalii liberi sînt sisteme moleculare, de obicei instabile, care posedă un electron periferic cu spin neîmperecheat. O clasă importantă de radicali liberi o constituie radicalii liberi organici, care în majoritate se formează în timpul reacțiilor chimice (de tip redox) și pot fi observați numai dacă se iau precauții speciale, fie de conservare, fie de sinteză a lor în apropierea cavității spectrometrului. În unele reacții de polimerizare s-a observat apariția de biradicali, adică sisteme cu doi electroni neîmperecheați. Alți radicali organici se formează în procesele de piroliză și iradiere cu radiații electromagnetice sau corpusculare a substanțelor. Au fost sintetizați și radicali organici cu viață lungă, adică stabili. Sînt cunoscuți, de asemenea, cîțiva radicali liberi anorganici.

Particularitățile spectrelor RES ale radicalilor liberi sînt următoarele:

(1) Factorul g este foarte apropiat ca valoare de factorul g caracteristic electronului liber întrucît interacțiile spin-orbită sînt neglijabile.

(2) Structura sau scindarea fină lipsește de regulă.

(3) Lărgimea liniilor spectrelor este mică în majoritatea cazurilor. Fac excepție radicalii de piroliză, semnalele acestora constînd dintr-o singură linie largă și uneori asimetrică.

(4) Caracteristica principală a spectrelor radicalilor liberi o constituie structura hiperfină care, de regulă, este izotropă întrucît majoritatea radicalilor liberi se studiază în soluții lichide. Cum interacția hiperfină izotropă are loc cu nucleele din interiorul orbitei electronului neîmperecheat, structura hiperfină permite determinarea atît a numărului și spinilor

acestor nucleé cît şi a probabilităţii de localizare la ele a electronului neîmperechiat.

Electronii neîmperecheaţi pot avea orbite atomice de tip S sau moleculare de tip σ şi π.

Regulile de scindare hiperfină a spectrelor RES sînt asemănătoare cu regulile din spectrele de RMN de înaltă rezoluţie pentru nuclee slab cuplate (paragraful 2.2.2.3) şi anume :

— Un nucleu cu spin I produce scindarea în $(2I + 1)$ linii de intensităţi egale, iar n nuclee echivalente de spin I produc scindarea în $(2nI + 1)$ linii. Dacă $I = 1/2$, spectrul va cuprinde $(n + 1)$ linii iar intensităţile lor relative vor fi proporţionale cu coeficienţii binomiali, deci vor respecta triunghiul lui Pascal.

— Cînd interacţia are loc în mod neegal, adică prin constante diferite, cu mai multe nuclee diferite, efectele de scindare respectă principiul suprapunerii, dar alura spectrului se poate estima de la caz la caz.

În figura 2.50 se prezintă pentru exemplificare spectrul şi interpretarea scindării hiperfine în cazul radicalului liber stabil cunoscut sub denumirea de DPPH, unde electronul neîmperecheat interacţionează în mod egal cu cele două nuclee centrale de azot ($I = 1$).

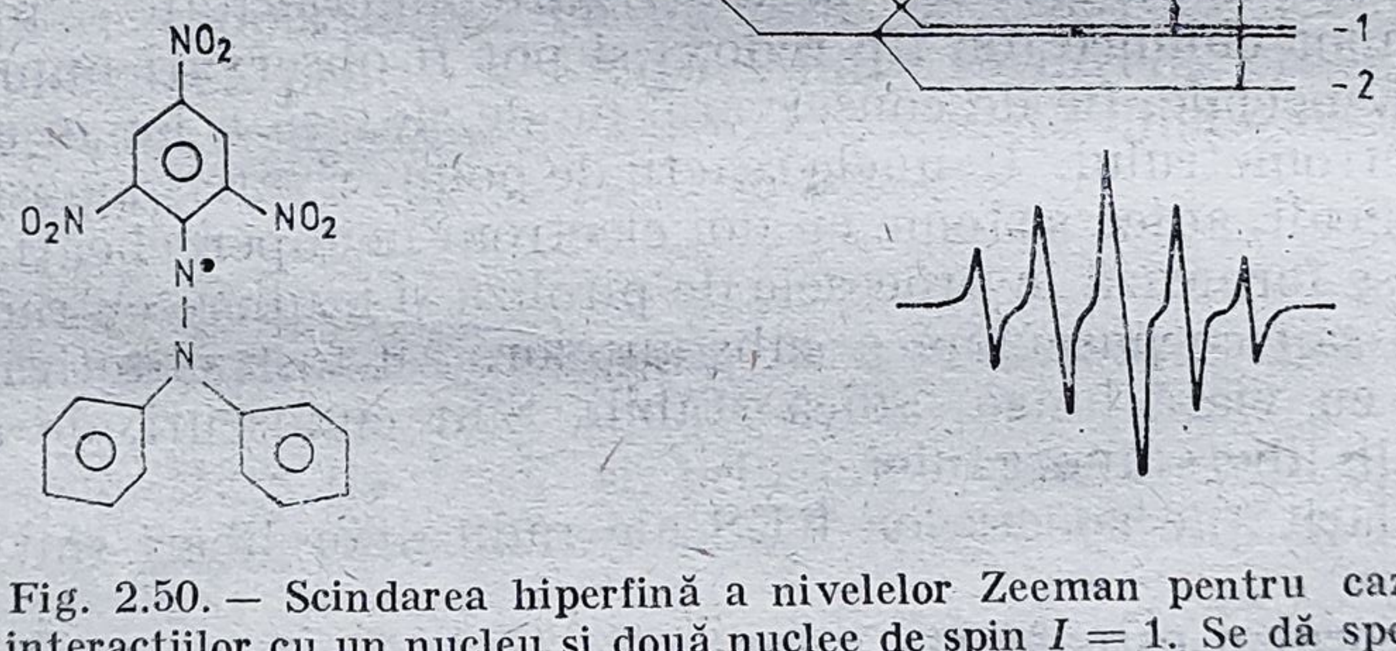


Fig. 2.50. — Scindarea hiperfină a nivelelor Zeeman pentru cazul interacţiilor cu un nucleu şi două nuclee de spin $I = 1$. Se dă spectrul pentru interacţia cu două nuclee $I = 1$ care corespunde spectrului DPPH, unde spinul electronului neîmperecheat se cuplează egal cu cele două nuclee centrale de azot.

2.5.2.2. SPECTRELE IONILOR ELEMENTELOR TRANZIŢIONALE

Paramagnetismul elementelor tranziţionale se datorează păturilor electronice incomplete plasate în interiorul învelişului electronic, şi anume : pătura $3d$ pentru grupa fierului, pătura $4d$ pentru grupa paladiului, pătura $4f$ pentru grupa pămînturilor rare, pătura $5d$ pentru grupa platinei şi păturile $6d$ şi $5f$ pentru grupa actinidelor.

Elementele tranziţionale aparţin de regulă unor structuri de sare, astfel că studiul RES al lor se face pe ioni de diverse valenţe. Aceşti ioni se află fie înglobaţi în reţele cristaline şi policristaline, şi atunci spectrele lor sînt influenţate de cîmpul electric cristalin, fie sub formă de ioni hidrataţi în soluţii, cînd influenţa cîmpului electric este neglijabilă. Majoritatea studiilor RES pentru aceşti ioni se referă la stări cristaline şi urmăresc obţinerea de informaţii asupra interacţiilor lor cu cîmpurile electrice interne şi nucleele magnetice vecine. Conform celor spuse în paragraful 2.5.1.5, structura fină a spectrelor lor ar avea următoarele caracteristici :

(1) la ionii grupei fierului, unde electronii neîmperecheaţi fiind periferici (deci neecranaţi de cîmpul electric intern) au momentele orbitale „blocate" de cîmpul electric iar momentele de spin libere de interacţia spin-orbită, momentul magnetic total este pur spinorial iar interacţia fină (dacă există) este izotropă, în timp ce

(2) la ionii celorlalte grupe, unde păturile incomplete sînt interioare (deci electronii neîmperechiaţi sînt ecranaţi) astfel că interacţia fină nu decuplează momentele orbital şi de spin, momentul magnetic total are componentă orbitală iar structura fină a spectrelor (dacă se poate observa) este anizotropă.

Analiza spectrelor ionilor paramagnetici înglobaţi în reţele cristaline se face cu ajutorul hamiltonului de spin, care în primă aproximaţie are expresia

$$H = H_{ZE} + H_E + H_{EN}, \tag{2.149}$$

unde termenii din membrul doi se referă la interacţia Zeeman electronică (H_{ZE}), interacţia fină (H_E), şi interacţia magnetică electron — nuclee (H_{EN}). Aceşti termeni au expresiile :

$$\mathbf{H}_{ZE} = \mu_B(g_x J_x B_x + g_y J_y B_y + g_z J_z B_z), \tag{2.150}$$

$$\mathbf{H}_E = D[J_z^2 - (1/3)\ J(J+1)] + E(J_x^2 - J_y^2),$$

$$\mathbf{H}_{EN} = A_x J_x I_x + A_y J_y I_y + A_z J_z I_z,$$

unde $\hat{g}\ (g_x, g_y, g_z)$, $\boldsymbol{J}(J_x, J_y, J_z)$ şi $\boldsymbol{I}(I_x, I_y, I_z)$ sînt tensorul g, vectorul momentului cinetic total şi respectiv vectorul momentului de spin nuclear, D şi E sînt constantele interacţiei fine, iar $\hat{A}\ (A_x, A_y, A_z)$ tensorul interacţiei hiperfine.

Luînd în consideraţie valorile proprii ale operatorilor care intră în componenţa hamiltonianului de spin, frecvenţele tranziţiilor RES pentru un ion paramagnetic aflat într-un cîmp electric axial (deci $E = 0$) sînt date în aproximaţia de ordinul întîi de relaţia următoare

$$h\nu = g\ \mu_B B + D(|M_J| - 1/2)(3(g_{\parallel}^2/g_{\perp}^2)\cos^2\theta - 1) + A m_I, \tag{2.151}$$

unde M_J poate lua valorile $J, J-1, \ldots, -J, \theta$ este unghiul dintre cîmpul magnetic aplicat B şi axa de simetrie a cîmpului electric intern, iar $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta$, în care $g_{\parallel}$ şi $g_{\perp}$ sînt valorile factorului g după direcţiile paralelă şi respectiv perpendiculară pe axa cîmpului electric.

Se poate constata utilizînd relaţia (2.151) că atît frecvenţa centrală, $\nu_0 = (1/h)\, g\, \mu_B\, B$ cît şi scindarea fină depind de unghiul θ. De exemplu, în figura 2.47 se prezintă cazul $\theta = 0$, deci $\nu_0 = (1/h) g_{\parallel}\, \mu_B\, B$. În cazul $\theta = \pi/2$ s-ar găsi $\nu_0 = (1/h)\, g_{\perp}\, \mu_B\, B$ iar scindarea fină ar fi diminuată la jumătate. În cazul cînd θ ar fi între 0 şi $\pi/2$, s-ar obţine spectre intermediare.

Rezultă din cele de mai înainte că spectrele RES permit în astfel de cazuri să se determine axele şi intensitatea cîmpului electric intern. Studii privind cîmpurile electrice interne de simetrie mai joasă decît cea axială se pot găsi în monografiile dedicate în exclusivitate spectroscopiei RES.

Scindarea hiperfină a ionilor paramagnetici din reţele cristaline trebuie considerată că provine atît din interacţia scalară (de contact) cît şi din interacţia dipolară.

2.5.2.3. SPECTRELE RES ÎN METALE

Metalele pot da spectre RES atît datorită paramagnetismului electronilor de conducţie, cît şi datorită păturilor electronice incomplete (cînd este cazul).

Spectrele electronilor de conducţie au următoarele particularităţi :

(1) Valorile factorului g sînt apropiate de valoarea corespunzătoare electronului liber, iar eventualele abateri se explică prin interacţia spin-orbită şi interacţia de schimb.

(2) Semnalul RES este o linie de formă asimetrică. De exemplu, semnalul de dispersie are primul lob mai înalt. Raportul dintre înălţimile celor doi lobi poate fi corelat cu viteza de difuzie a electronilor de conducţie.

(3) Semnalul RES este de regulă foarte larg datorită relaxării rapide spin-reţea. Intensitatea semnalului este în plus diminuată de efectul de „skin".

Spectrele elementelor tranziţionale în stare metalică, obţinute în special pe aliaje, au caracteristic faptul că interacţiile dintre ionii paramagnetici şi electronii de conducţie produc o modificare a factorului g similară cu deplasarea Knight din spectrele de RMN pe metale.

2.5.2.4. REZONANŢA ELECTRONICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

Caracteristica fenomenului RES în semiconductori constă în faptul că el se datorează electronilor legaţi de atomii donori şi nu electronilor de „conducţie" ca în metale. Această concluzie se bazează pe faptul că spectrele prezintă structură hiperfină. De exemplu, siliciul dopat cu fosfor — 31 ($I = 1/2$) prezintă un semnal format din două linii separate prin 42 Gs, iar siliciul dopat cu stibiu — 121 ($I = 5/2$ şi $7/2$) are un semnal format din şase şi respectiv opt linii.

S-a mai observat că dacă concentraţia atomilor donori depăşeşte o limită de aproximativ 10^{18} atomi/cm^3, structura hiperfină dispare.

2.5.2.5. REZONANŢA ELECTRONICĂ ÎN SUBSTANŢE FEROMAGNETICE

Substanţele feromagnetice şi antiferomagnetice se caracterizează prin magnetizări pe domenii sau globale foarte mari datorită ordonării spinilor electronici prin interacţii de schimb. Aceste magnetizări produc la

rîndul lor cîmpuri magnetice interne foarte intense, care evident modifică condiţia de RES. Fenomenele RES se manifestă în astfel de substanţe prin rezonanţa feromagnetică electronică, rezonanţa antiferomagnetică şi rezonanţa undelor de spin.

Rezonanţa feromagnetică electronică. Acest fenomen este datorat electronilor cu spin necompensat aflaţi sub acţiunea atît a cîmpului magnetic extern B cît şi a cîmpului magnetic datorat magnetizării interne. Acest al doilea cîmp magnetic depinde atît de anizotropia cristalografică a substanţei, cît şi de anizotropia datorată formei probei. Din acest motiv condiţia de rezonanţă electronică pentru o substanţă feromagnetică saturată este dată de relaţia

$$h\nu = g\mu_B(B + N_xM - N_zM)^{1/2} \cdot (B + N_yM - N_zM)^{1/2}, \qquad (2.152)$$

unde cîmpul exterior B este după axa Oz, M este componenta după Oz a magnetizării probei, iar N_x, N_y şi N_z sînt factorii de demagnetizare după axele de coordonate.

În practică se utilizează următoarele trei tipuri de probe:

— proba sub formă de peliculă la care cîmpul magnetic B şi cîmpul de microunde se aplică paralel cu pelicula, deci $N_x = N_z = 0$ şi $N_y = 4\pi$), iar condiţia de rezonanţă are expresia:

$$h\nu = g\,\mu_B B^{1/2}(B + 4\pi M)^{1/2}; \qquad (2.152')$$

— proba sub formă de peliculă la care cîmpul B se aplică perpendicular, deci $N_x = N_y = 0$ şi $N_z = 4\pi$, iar condiţia de rezonanţă are expresia

$$h\nu = g\mu_B(B - 4\pi M) \qquad (2.152'')$$

— şi, probe de formă sferică, deci $N_x = N_y = N_z = 0$, iar condiţia de rezonanţă are expresia

$$h\nu = g\mu_B B. \qquad (2.152''')$$

Deşi proba sub formă de peliculă este cea mai utilizată, proba sferică este ideală pentru determinarea factorului g. În acest caz diametrele sferelor trebuie să fie mai mici decît adîncimea efectului de „skin". Astfel de probe pot fi suspensiile coloidale în parafină, cînd valorile găsite pentru factorul g sînt între 2,0 şi 2,2 deci apropiate de valoarea corespunzătoare paramagnetismului de spin.

Rezonanţa electronică în substanţe antiferomagnetice

În acest caz s-a constatat că (1) semnalul este foarte larg devenind chiar neobservabil la temperaturi mai mici decît temperatura Curie, iar (2) valoarea factorului g pentru starea paramagnetică este apropiată de 2,0. În starea antiferomagnetică s-a găsit că factorul g poate depăşi valoarea 3, iar expresia frecvenţei de rezonanţă ar fi următoarea

$$h\nu = g\,\mu_B[B + B_A^{1/2}(2B_E + B_A)^{1/2}], \qquad (2.153)$$

unde B_A este cîmpul de anizotropie iar B_E cîmpul de schimb Weiss.

Rezonanța undelor de spin

În pelicule subțiri feromagnetice, cîmpurile magnetice uniforme de radiofrecvență pot excita unde de spin de lungimi de undă variate dacă cîmpul care acționează asupra spinilor electronici de la suprafață este diferit de cîmpul simțit de spinii electronici din interiorul peliculei. Această condiție este realizată în pelicule relativ groase datorită efectului de „skin" unde pentru un cîmp magnetic B normal, condiția de rezonanță a undelor de spin cu $ka \ll 1$ este următoarea

$$h\nu = g\mu_B(B - 4\pi M) + D k^2, \tag{2.154}$$

unde $D = 2 JS a^2$, a fiind constanta rețelei, iar $k = n\pi/d$, este vectorul de undă pentru un mod cu n semilungimi de undă într-un strat de grosime d. În figura 2.51 se prezintă șirul de absorbții pentru o peliculă de per-

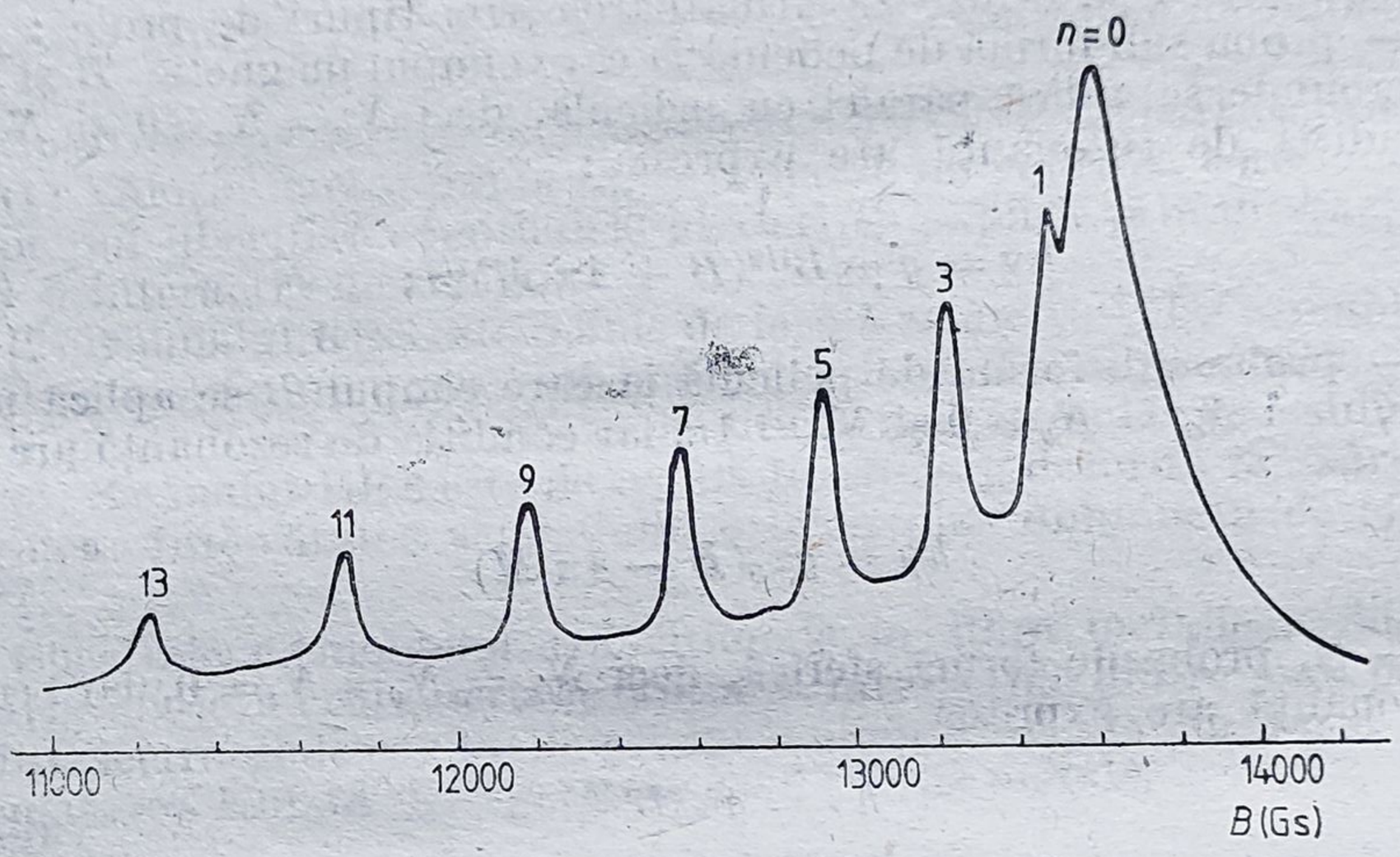


Fig. 2.51. — Rezonanța undelor de spin într-o peliculă de permaloi cu grosimea $L \simeq 3\,900$ Å. În ordonată este absorbția relativă.

maloi, observîndu-se că modul $n = 0 (k = 0)$ corespunde chiar condiției de rezonanță feromagnetică și că modurile cu n par dau absorbții neglijabile.

Rezonanța undelor de spin în pelicule subțiri feromagnetice permite observarea directă a undelor de spin, determinarea parametrului D al energiei de schimb și a dependenței acestuia de temperatură, deci studiul interacției dintre feromagnoni și fononi.

2.5.3. REZONANȚA CICLOTRONICĂ

Rezonanța ciclotronică ca absorbție selectivă de energie electromagnetică se datorează mișcării pe orbite circulare a purtătorilor liberi sau cvasiliberi de sarcină cînd aceștia se află într-un cîmp magnetic static B și un cîmp electromagnetic. Analiza clasică, ca dealtfel și analiza cuan-

tică, conduce la următoarele condiţii necesare observării rezonanţei ciclotronice :

— frecvenţa cîmpului electromagnetic trebuie să coincidă cu frecvenţa ciclotronică a particulelor, adică

$$\nu = eB/2\pi\, m^* c \tag{2.155}$$

unde m^* este masa efectivă a particulei ;

— componenta electrică a cîmpului electromagnetic trebuie să fie normală la cîmpul magnetic B, iar

— durata medie τ necesară parcurgerii drumului liber al particulei trebuie să fie mai mare decît perioada mişcării ciclotronice, adică $\nu\tau < 1$.

Deosebirea practică dintre rezonanţa ciclotronică, care este o tranziţie de dipol electric între nivelele Landau, şi rezonanţa magnetică constă în felul cum se aşează proba în cavitate, în primul caz trebuind plasată în zona unde componenta electrică a cîmpului electromagnetic de microunde este maximă.

De regulă rezonanţa ciclotronică este mult mai intensă decît rezonanţa magnetică întrucît la ea participă tot ansamblul de particule şi nu numai excesul de particule de pe nivelul inferior, cum se întîmplă în rezonanţa magnetică. Fenomenele de rezonanţă ciclotronică pentru electroni se pot observa în metale , semiconductori şi în stări de plasmă.

Metoda rezonanţei ciclotronice constituie un procedeu eficace de caracterizare a purtătorilor de sarcină din semiconductori, atît pentru stabilirea naturii lor, cît şi pentru determinarea maselor efective şi concentraţiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. S.A. Altşuler S.A., B.M. Cozîrev, *Electronti Paramagnitnîi Rezonans*, Fizmatghiz, Moscova, 1961.
2. H.M. Assenheim, *Introduction to Electron Spin Resonance*, Hilger and Watts, London, 1966.
3. N.M. Atherton, *Electron Spin Resonance: Theory and Application*, Halsted, New York, 1973.
4. P.B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Methuen, London, 1967.
5. M. Bersohn, J.C. Baird, *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Benjamin, New York, 1966.
6. L.A. Blumenfeld, V.V. Voevodski, A.G. Semenov, *Primenenie Electronovo Paramagnitnovo Rezonansa v Himii*, Moskva, Novosibirsk, 1962.
7. G.K. Fraenkel, *Paramagnetic Resonance Absorbtion*, în *Physical Methods of Organic Chemistry* (Weissberger A., editor), vol. I, partea IV, Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
8. A.J. Freeman, R.B. Frankel, *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York, 1967.
9. F. Gerson, *High Resolution Electron Spin Resonance*, Wiley, New York, 1971.
10. J.E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, 1978.
11. D.J.E. Ingram, *Electronti Paramagnitnti Rezonans v Svobvdth Radicalah*, Izdalstvo Mir, Moscova, 1961.
12. W. Low, *Paramagnetic Resonance*, Academic Press, New York, 1963. Moscova, 1975.
13. A. S. Marfunin, *Spectroscopia, Luminesţenţia i Radiaţionîie Tentri v Minerallah*, Nedra, Moscova, 1975.
14. J.A. Mc Millan, *Electron Paramagnetism*, Reinhold, New York, 1968.
15. Al. Nicula, *Rezonanţa magnetică*, Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1980.
16. Cl. Nicolau, P. Drăghicescu, O. Constantinescu, M. Constantinescu, I. Pascaru, Z. Simon, *Rezonanţa paramagnetică electronică: aplicaţii în chimie şi biologie*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1966.

17. G.E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, Benjamin, New York, 1962.
18. C.P. Jr. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Technique*, Wiley, New York, 1967.
19. L. Scheffler, H.B. Stegman, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin. 1970.
20. J.F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley, Chichester-New York, 1980.
21. D.V. Scobelțin, *Cvantovaia Electronica i Paramagnitnîi Rezonans*, Izd, Nauka, 1969.
22. C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963.
23. H. Suhl, T. Rado (editori), *Magnetism*, vol. I, Academic Press, New York, 1963.
24. H.M. Swartz, J.R. Bolton, D.C. Borg, *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York, 1972.
25. I. Ursu, *Rezonanța electronică de spin*, Edit. Academiei, București, 1965, și Dunod, Paris, 1968 (lb. franceză).
26. S.V. Vonsovski, *Feromagnitnîi Rezonans*, GIFML, Moscova, 1961.
27. J.E. Wertz, J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw Hill, New York, 1972.
28. * * * *Atlas Spectrov Electronnovo Paramagnitovo Rezonansa*, Izd. Nauka, Moscova. 1962.

CONTENTS

Part I. GENERAL ASPECTS OF THE STRUCTURE OF MATTER

1.1. THE ATOM 16

1.1.1. Historical outline 16
1.1.2. The hydrogen atom in quantum mechanics 18
1.1.3. Many-electron atoms 29
1.1.4. The atom nucleus 35
1.1.5. Classification of elements 41
1.1.6. General characteristics of symmetry in atoms 48

1.2. CHEMICAL BONDS 50

1.2.1. Classification of chemical bonds 50
1.2.2. Bonds among atoms 50
1.2.3. Intra-molecular bonds 62

1.3. THE MOLECULE 63

1.3.1. General considerations 63
1.3.2. Geometrical shape (structure) and sizes of molecules 64
1.3.3. Types of molecules 67
1.3.4. Polymers 69
1.3.5. Electric and magnetic properties of molecules 71
1.3.6. Elements of molecular symmetry 73

1.4. COMPLEX COMBINATIONS AND CHEMICAL BONDS IN COMPLEXES 78

1.4.1. Werner's theory and generalities 78
1.4.2. Chemical bond in complexes 79

1.5. ORGANO-METALLIC COMBINATIONS 83

1.6. SUBSTANCES AND STATE STRUCTURE 84

1.6.1. Aggregation states. Generals 84
1.6.2. Gas, vapours and gas admixtures 84
1.6.3. The fluid state 85
1.6.4. The solid state 86
1.6.5. Solutions and alloys 94
1.6.6. Correlation between the structure and the properties of substances 99
1.6.7. Identification and assay of substance constituents 100

1.7. GENERAL CHARACTERISTICS OF ENERGY LEVELS 101

1.7.1. Energy levels and their classification 101
1.7.2. Transition probabilities 104
1.7.3. Intensity of spectral lines. Spectra 113
1.7.4. Selection rules 115

1.8. ELECTROMAGNETIC WAVES 119

1.8.1. Equations of electromagnetic waves 119
1.8.2. Classification, production and nature of electromagnetic waves 121
1.8.3. Radiation effects on substance 123
References 125

Part II. MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

2.1. FUNDAMENTALS OF MAGNETIC RESONANCE 127

2.1.1. Outline of elementary magnetic resonance 127
2.1.2. Magnetic resonance in a statistic ensemble of magnetic particles 131
2.1.3. Broadening and shape of magnetic resonance signals 136
2.1.4. Macroscopic description of magnetic resonance 139
2.1.5. Experimental principles in magnetic resonance 141
2.1.6. Magnetic resonance spectroscopy; characteristics and methods 145
References 148

2.2. HIGH-RESOLUTION NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY (h.r.NMR-SPECTROSCOPY) 149

2.2.1. Principles of h.r.NMR-spectroscopy 150
2.2.2. Analysis of h.r. NMR-spectra 170
2.2.3. Correlation between chemical shift and molecular structure in organic compounds 185
2.2.4. The spin-spin coupling — molecular structure correlation 201
References 206

2.3. NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) IN SOLIDS 210

2.3.1. Principles of NMR-method for solids 210
2.3.2. Shape and analysis of NMR-spectra for solids 213
2.3.3. Diamagnetic solid spectra 221
2.3.4. NMR in other solids 226
References 229

2.4. QUADRUPOLE NUCLEAR RESONANCE SPECTROSCOPY (NQR-SPECTROSCOPY) 230

2.4.1. Introduction 230
2.4.2. NQR spectra 231
2.4.3. Experimental aspects concerning NQR-spectroscopy 233
2.4.4. Applications of NQR-spectroscopy 234
References 236

2.5. ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY (EPR-SPECTROSCOPY) 236

2.5.1. Particulars about EPR-spectroscopy 237
2.5.2. Types of EPR-spectra 251
2.5.3. Cyclotronic resonance 256
References 257

СОДЕРЖАНИЕ

Часть первая. ОБЩИЕ АСПЕКТЫ ОТНОСИТЕЛЬНО СТРУКТУРЫ МАТЕРИИ

1.1. АТОМ 16

1.1.1. Исторические аспекты 16
1.1.2. Атом водорода в квантовой механике 18
1.1.3. Атомы с несколькими электронами 29
1.1.4. Атомное ядро 35
1.1.5. Классификация элементов. 41
1.1.6. Общие характеристики симметрии у атомов 48

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ 50

1.2.1. Классификация химических связей 50
1.2.2. Связи между атомами 50
1.2.3. Межмолекулярные связи 62

1.3. МОЛЕКУЛА 63

1.3.1. Общие соображения 63
1.3.2. Геометрическая конфигурация (структура) и размеры молекул 64
1.3.3. Типы молекул 67
1.3.4. Полимеры 69
1.3.5. Электрические и магнитные особенности молекул 71
1.3.6. Элементы молекулярной симметрии 73

1.4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСАХ 78

1.4.1. Теория Вернера и общие сведения 78
1.4.2. Химическая связь в комплексах 79

1.5. МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 83

1.6. ВЕЩЕСТВА И СТРУКТУРА СОСТОЯНИЯ 84

1.6.1. Состояния агрегации. Общие сведения 84
1.6.2. Газы, пары и газовые смеси 84
1.6.3. Жидкое состояние 85

1.6.4. Твердое состояние 86
1.6.5. Растворы и сплавы 94
1.6.6. Корреляция между структурой и свойствами веществ 99
1.6.7. Идентификация и дозировка составных веществ 100

1.7. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ . 101

1.7.1. Энергические уровни и их классификация 101
1.7.2. Вероятности перехода 104
1.7.3. Интенсивность спектральных линий. Спектры 113
1.7.4. Правила отбора 115

1.8. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ 119

1.8.1. Уравнения электромагнитных волн 119
1.8.2. Классификация, создание и природа электромагнитных волн . . . 121
1.8.3. Эффекты радиаций на вещество 123
Литература 125

Часть вторая. СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

2.1. ОСНОВЫ ЯВЛЕНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА 127

2.1.1. Описание простейшего магнитного резонанса 127
2.1.2. Магнитный резонанс в статистическом ансамбле магнитных частиц 131
2.1.3. Расширение и форма знаков магнитного резонанса 136
2.1.4. Макроскопическое описание магнитного резонанса 139
2.1.5. Экспериментальные принципы в магнитном резонансе 141
2.1.6. Спектроскопия магнитного резонанса: особенности и методы . . . 145
Литература 148

2.2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ 149

2.2.1. Принципы спектроскопии ЯМР высокой разрешающей способности 150
2.2.2. Анализ спектров ЯМР высокой разрешающей способности. 170
2.2.3. Соотношение химических передвижений с молекулярной структурой в органических соединениях 185
2.2.4. Соотношение постоянных соединения спин-спин с молекулярной структурой 201
Литература 206

2.3. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ 210

2.3.1. Принципы метода ЯМР на твердых телах 210
2.3.2. Форма и вычисление спектров ЯМР на твердых телах 213
2.3.3. Спектры диамагнитных твердых тел 221
2.3.4. Ядерный магнитный резонанс в других твердых телах 226
Литература 229

2.4. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО ЧЕТЫРЕХПОЛЮСНОГО РЕЗОНАНСА 230

2.4.1. Введение 230
2.4.2. Спектры ядерного четырехполюсного резонанса 231

2.4.3. Экспериментальные аспекты ЯЧР 233
2.4.4. Применения спектроскопии ЯЧР 234

Литература 236

2.5. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА 236

2.5.1. Особенности спектроскопии ЭСР 237
2.5.2. Типы спектров ЭСР 251
2.5.3. Циклотронный резонанс 256

Литература 257

Содержание на английском языке 259